

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Puunjalostustekniikan osasto

Joni Virtanen

SOODAKATTILAPROSESSIN MALLINTAMINEN

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 9.6.2000.

Työn valvoja: Professori Panu Tikka
Työn ohjaaja: TkL Pekka Tervola

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Puunjalostustekniikan osasto
Kirasto

Tekijä: Joni Virtanen

Työn nimi: Soodakattilaprosessin mallintaminen

Päivämäärä: 9.6.2000

Sivumäärä: 48

Osasto: Puunjalostustekniikan osasto

Professori: Puu-23 Selluloosatekniikka

Työn valvoja: Professori Panu Tikka

Työn ohjaaja: TkL Pekka Tervola

Tämän työn tavoitteena oli toteuttaa PulpSimiin viisi uutta yksikköprosessia: uusi soodakattila, sulanliuottaja, uusi sähkösuodin, lentotuhkan puhdistusprosessi ja savukaasupesuri eli skrubberi. Uusien yksikköprosessien toteutus piti sisällään blokkien ja blokkikuvien teon, moduulien ja moduulikuvien teon uusien blokkien avulla sekä uusien yksikköprosessien ohjelmoinnin Fortranilla PulpSimin laskentaohjelmiin. Uusien prosessien toteutuksen lisäksi käyttäjän määriteltävissä olevien komponenttien määrä nostettiin 32:sta 64:aan.

Uusien yksikköprosessien testaus suoritettiin simulaatiomallilla, jossa oli mukana koko selluloosatehdas eli kuitu- ja talteenottolinja. Simulaation kuitulinja koostui hakkeen pasutus- ja imeytysvaiheesta, jatkutoimisesta keittimestä, hiheat-pesurista, 2-vaihe diffusööristä, valkaisemattoman massan lajittelusta, keskisakeushappireaktorista, DD-pesurista, pesupuristimesta sekä D-Eop-D-D valkaisu-sekvensistä. Talteenottolinja koostui haihdutinyksiköistä, soodakattilasta apulaitteineen (soodakattila, sulanliuottaja, sähkösuodin, lentotuhkan puhdistusprosessi ja savukaasupesuri), kaustisoinnista ja meesauunista. Simulaatiomalli koostettiin pääasiassa käyttämällä moduuleja. Soodakattila apulaitteineen koostettiin simulaatioon kokonaan uusilla moduuleilla.

Kaikki työssä tavoitteena olleet uudet yksikköprosessit saatiin toteutettua PulpSimiin ja niiden toimintaan oltiin tyytyväisiä. Tuloksissa keskityttiin mustalipeän ominaisuuksista raportoivan blokin, soodakattilamoduulin, sulanliuottajamoduulin, sähkösuodinmoduulin, lentotuhkan puhdistusmoduulin sekä skrubberimoduulin tuloksiin ja niiden tarkasteluun. Kaikki uudet blokit ja moduulit antoivat simulaatiokokeissa oikeanlaisia tuloksia. Simulaatiokokeiden tulokset sulan ja savukaasun määrän sekä koostumuksen osalta olivat kirjallisuuden tulosten kanssa vertailukelpoisia ja samansuuntaisia. Eroavaisuudet tuloksissa johtuivat simulaatiossa käytetyn mustalipeän alkuainekoostumuksen eroista verrattaessa kirjallisuudessa käytettyyn mustalipeään. Tämän takia materiaalitaseen tuloksissa tuli eroja simulaation ja kirjallisuuden välillä. Lisäksi eroavaisuudet tuloksissa johtuivat siitä, että PulpSimissa ei materiaali- ja energiataseen laskentaa ole toteutettu aivan samalla tavalla kuin mitä kirjallisuudessa on esitetty.

HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY ABSTRACT OF THE MASTER'S THESIS

Author: Joni Virtanen	
Title of the thesis: Modelling of recovery boiler process	
Date: 9.6.2000	Number of pages: 48
Department: Department of Forest Products Technology	
Professorship: Puu-23 Pulping Technology	
Supervisor: Professor Panu Tikka	
Instructor: Lic. Tech. Pekka Tervola	
<p>The aim of this study was to model five new unit processes into PulpSim simulation software. These unit processes were new recovery boiler, smelt dissolving tank, new electrostatic precipitator, chloride removal process and flue gas scrubber. The modelling of these unit processes included making of new blocks and block drawings, new modules and module drawings with help of new blocks and programming of new unit processes with Fortran into calculation programs. Amount of user components was raised from 32 to 64.</p> <p>Testing of new unit processes was carried out with simulation model, which included whole pulp mill. Fibre line of the mill included chipsteaming and impregnation, hydraulic digester with extended delignification, hiheat washer, two stage diffuser, screening of unbleached pulp, MC-oxygen reactor, two stage DD-washer, wash press and D-Eop-D-D bleaching sequence. Recovery line of the mill included evaporation plant, new recovery boiler, smelt dissolving tank, new electrostatic precipitator, chloride removal process, flue gas scrubber, causticizing and lime kiln. Simulation model was made mainly with modules.</p> <p>All new unit processes were modelled successfully. Main focus in results was in black liquor properties, recovery boiler module, smelt dissolving tank module, new electrostatic precipitator module, chloride removal process module and flue gas scrubber module results. All new blocks and modules gave quite correct results in simulation tests. Smelt and flue gas amounts and composition were found to be in match with results in literature. The main reason for the differences between the simulation results and the values presented in literature was that the composition of the black liquor was different. Besides, the calculation of material and energy balance in PulpSim is slightly different from the calculation presented in literature.</p>	

ALKULAUSE

Tämä diplomityö on tehty Arhippainen, Gullichsen & Co:lla. Työn valvojia professori Johan Gullichsenia ja professori Panu Tikkaa sekä työn ohjaajaa TkL Pekka Tervolaa haluan lämpimästi kiittää työn teon aikana saamistani ohjeista ja neuvoista sekä mielenkiinnosta työtäni kohtaan.

Lisäksi haluan kiittää Andreas Ramsayta, Antti Komulaista ja Mona Lehtosta myötävaikutuksesta työni edistymiseen sekä mukavasta työilmapiiristä.

Lopuksi kiitän Outia, joka kannusti ja tuki työn loppuunsaattamiseksi.

Espoossa 9.6.2000



Joni Virtanen

SISÄLLYSLUETTELO

Sivu

LUETTELO KÄYTETYISTÄ LYHENTEISTÄ.....	VII
1 JOHDANTO	1
2 YLEISTÄ	1
2.1 SOODAKATTILA	1
2.2 MUSTALIPEÄN POLTTO	2
3 MUSTALIPEÄ	3
3.1 MUSTALIPEÄN KOOSTUMUS.....	3
3.2 MUSTALIPEÄN LÄMPÖARVO	4
4 SOODAKATTILAN TULIPESÄPROSESSI	5
4.1 YLEISTÄ	5
4.2 KUIVUMISVYÖHYKE.....	7
4.3 PELKISTYMISSVYÖHYKE	8
4.4 HAPETTUMISVYÖHYKE.....	8
5 SOODAKATTILAN MATERIAALI- JA LÄMPÖTASE.....	9
6 SULA	10
6.1 YLEISTÄ	10
6.2 SULAN KOOSTUMUS	11
7 SOODAKATTILAN EMISSIOT	12
7.1 YLEISTÄ	12
7.2 SO ₂ -EMISSIOT.....	12
7.3 SULAKOURUJEN EMISSIOT	14
7.4 SULANLIUOTTAJAN HÖNKÄ	14
8 SOODAKATTILAN RAKENNE.....	15
8.1 TULIPESÄ	15
8.2 VERHOPUTKET, TULISTIN, KEITTOPINTA JA EKONOMASERI	15
8.3 SAVUKAASUN PUHDISTUSLAITTEET	15
8.4 LIPEÄSUUTTIMIT JA ILMASUUTTIMIT	15
8.5 SULANLIUOTTAJA.....	16
8.6 HÖNKÄTORVI JA HÖNKÄPESURI.....	16
9 SAVUKAASUJEN PUHDISTUSMENETELMÄT	17
9.1 YLEISTÄ	17
9.2 SÄHKÖSUODIN.....	17
9.3 PESURIT.....	17
9.3.1 Savukaasupesuri	19
10 LENTOTUHKAN PUHDISTUSPROSESSIT	19

11 KEMIKAALIT JA VIERASAINET	21
11.1 SOODAKATTILAN NATRIUM- JA RIKKITASE	21
11.2 VIERASAINET SOODAKATTILASSA	23
11.2.1 Kloridi ja kalium soodakattilassa	24
11.3 KEMIKAALITASAPAINO	29
11.4 KUIVA-AINEKUORMA	29
12 SELLU- JA PAPERIPROSESSIEN SIMULOINTI	30
12.1 YLEISTÄ	30
12.2 SIMULOINTIOHJELMIA	30
13 TYÖN TAVOITTEET	31
14 BLOKIT	32
14.1 YLEISTÄ	32
14.2 SOODAKATTILA	32
14.3 SULANLIUOTTAJA	34
14.4 SÄHKÖSUODIN	34
14.5 LENTOTUHKAN PUHDISTUS	35
14.6 SAVUKAASUPESURI	35
15 MODUULIT	36
15.1 YLEISTÄ	36
15.2 SOODAKATTILA	37
15.3 SULANLIUOTTAJA	37
15.4 SÄHKÖSUODIN JA LENTOTUHKAN PUHDISTUS	37
15.5 SAVUKAASUPESURI	37
16 LASKENTAOHJELMAT	38
17 SIMULOINTIKOKEET	39
18 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	41
19 YHTEENVETO	43
LÄHDELUETTELO	45
LIITTEET	48

LUETTELO KÄYTETYISTÄ LYHENTEISTÄ

BFR	Bleach Filtrate Recovery
CH ₃ SH	metyylimerkaptani
CO	hiilimonoksidi
CO ₂	hiilidioksidi
CRP	Chloride Removal Process
HCl	vetykloridi
H ₂ S	rikkivety
HHV	korkeampi lämpöarvo (higher heating value)
KCl	kaliumkloridi
K ₂ CO ₃	kaliumkarbonaatti
KOH	kaliumhydroksidi
K ₂ S	kaliumsulfidi
K ₂ SO ₃	kaliumsulfiitti
K ₂ SO ₄	kaliumsulfaatti
LHV	matalampi lämpöarvo (lower heating value)
NaCl	natriumkloridi
Na ₂ CO ₃	natriumkarbonaatti
Na ₂ O	natriumoksidi
NaOH	natriumhydroksidi
Na ₂ S	natriumsulfidi
Na ₂ SO ₃	natriumsulfiitti
Na ₂ SO ₄	natriumsulfaatti
Na ₂ S ₂ O ₃	natriumtiosulfaatti
NDCE	ei-suorakosketushaihduutin (non direct contact evaporator)
NHV	nettolämpöarvo (net heat value)
O ₂	happi
PDP	Precipitator Dust Purification
PDR	Precipitator Dust Recovery
SO ₂	rikkidioksidi
SO ₃	rikkitrioksidi
TCF	kloorikemikaaliton valkaisu (total chlorine free)
TRS	pelkistyneet hajurikkiyhdisteet (total reduced sulphur)

1 JOHDANTO

Soodakattila toimii sellutehtaan kemikaalikierron ensimmäisenä vaiheena. Tehtaan toiminnan kannalta mustalipeän epäorgaanisten natriumyhdisteiden talteenotto on erittäin tärkeää. Kalliit natriumyhdisteet on voitava ottaa talteen ja käyttää uudelleen taloudellisista ja ympäristönsuojelullisista syistä johtuen. Natriumyhdisteet on lisäksi saatettava sellaiseen muotoon, että ne voidaan käyttää uudestaan valkolipeän valmistuksessa. Usein soodakattila on tuotannon pullonkaula sellutehtaassa ja tämän vuoksi soodakattilan toimiminen maksimikapasiteetilla ja korkealla tehokkuudella on entistä tärkeämpää.

Tietokoneavusteisen simuloinnin avulla selluteollisuudessa voidaan saavuttaa suuria säästöjä. Prosessin optimointi on nopeampaa, uusien prosessien suunnittelu-aika on lyhyempi ja kokeiden tarve vähenee. Soodakattilaprosessin simuloinnilla voidaan tutkia soodakattilaprosessin materiaali- ja lämpötaseita ilman aikaavieviä ja kalliita tehdaskoeajoja. Simuloinnin onnistuminen vaatii kuitenkin että soodakattilaprosessi on hyvin mallinnettu käytettyyn simulointiohjelmistoon.

Tässä diplomityössä käydään läpi mustalipeän koostumus ja sen tärkeimmät ominaisuudet polttotapahtuman kannalta, soodakattilaprosessi, soodakattilan rakenne apulaitteineen ja selluteollisuuteen soveltuvia simulointiohjelmiä. Lisäksi mallinnetaan soodakattilan sekä sen apulaitteiden massa- ja energiataseiden laskenta PulpSim-simulointiohjelmaan.

2 YLEISTÄ

2.1 Soodakattila

Soodakattila on sulfaattisellutehtaan tärkeä osa. Tehtaan tuotannon ja tuottavuuden kannalta soodakattilan oikeanlainen operointi korkealla hyötysuhteella on tärkeää. Usein soodakattila on tuotannon pullonkaula sellutehtaassa ja tämän vuoksi soodakattilan toimiminen maksimikapasiteetilla ja korkealla tehokkuudella on entistä tärkeämpää /1/.

Mustalipeän poltolla soodakattilassa on tärkeä merkitys talteenottoprosessissa. Kalliit natriumyhdisteet on voitava ottaa talteen ja käyttää uudelleen taloudellisista ja ympäristönsuojelullisista syistä johtuen /2/.

Soodakattilassa vahvamustalipeästä haihtuu jäljellä oleva vesi ja lipeän orgaaninen aines palaa. Palamiskaasut hyödynnetään höyryntuottoon. Hapettuneet rikkikomponentit pelkistyvät sulfidiksi ja lipeän epäorgaaniset kemikaalit talteenotetaan sulan muotoon /1/. Poltosta saatu kemikaalisula liuotetaan laihavalkolipeään viherlipeäksi.

Soodakattilan päätehtävät ovat /3/:

1. Osa jäteliemen orgaanisen aineen hiilestä ja jäännösalkaliin sitoutunut natrium muutetaan regeneroitavaan muotoon eli natriumkarbonaatiksi (Na_2CO_3).
2. Natriumsulfaatti (Na_2SO_4) pelkistetään natriumsulfidiksi (Na_2S), joka on toinen sulfaattisellun keitossa vaikuttava alkalinen yhdiste natriumhydroksidin (NaOH) ohella.
3. Puusta liuenneet orgaaniset aineet eli ligniini, hemiselluloosa ja uuteaineet poltetaan siten, että syntyvä lämpö käytetään hyödyksi kemiallisiin reaktioihin, tuhkan sulatukseen, tulipesään ruiskutetun polttoliipeän kuivaukseen sekä höyryn kehitykseen.
4. Kemikaalituhka sulatetaan ja otetaan talteen.
5. Kehitetään höyryä.

2.2 Mustaliipeän poltto

Lipeän poltossa konsentroituu vahvamustaliipeään sekoitetaan make-up kemikaalit ja sähkösuodintuhka sekoitussäiliössä. Tämän jälkeen lipeä lämmitetään noin $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ennenkuin se ruiskutetaan soodakattilaan /1/. Lipeäpysarat kuivuvat ja osittain palavat tuhkaksi ennenkuin tippuvat alas kekkoon. Primääri-ilma syötetään juuri keon yläpuolelle ja kiinteän massan hiili sekä orgaaninen aines palavat.

50-60 % kokonaisilmamäärästä syötetään primääri-ilmalla. Primääri-ilmalla säädellään keon lämpötilaa ja reduktioastetta. Keon epäorgaaniset natriumsuolat, pääasiassa Na_2CO_3 sekä Na_2S sulavat ja suodattuvat keon läpi kattilan pohjalle, jossa ne muodostavat sulan /1/. Sula virtaa kattilasta vesijäähdytteisten sularännien kautta liuottajaan.

Ylempänä kattilassa sekundääri-ilma ja joissakin kattilatyypeissä tertiääri-ilma syötetään sisään kattilaan. Näiden tarkoituksena on taata palamattomien kaasujen täydellinen palaminen. Palamiskaasut hapettuvat rikkidioksidiksi (SO_2) ja hiilidioksidiksi (CO_2) vapauttaen samalla lämpöä savukaasuihin /1/.

Kuumat palamiskaasut virtaavat kattilan höyrytuotanto-osaan, missä ne virtaavat keittoputkien, tulistimien ja ekonomaiserin läpi. Tämän jälkeen ne jatkavat matkaansa sähkösuotimeen, missä kaasuista erotetaan mukana kulkeva lentotuhka. Mikäli kattilassa ei ole sähkösuodinta tällöin kaasut virtaavat suorakosketushaihduttimen läpi /1/.

Soodakattilan alaosan pelkistävässä olosuhteissa muodostuu savukaasuihin runsaasti rikkivetyä (H_2S), joka hapettuu SO_2 :ksi kattilan ylemmissä kerroksissa, missä vallitsevat hapettavat olosuhteet. Hapettavat olosuhteet aikaansaadaan johtamalla kattilan ylempiin kerroksiin riittävästi ilmaa. Kattilan alaosassa muodostuu savukaasuihin myös runsaasti hiilimonoksidia (CO), joka kattilan ylemmissä kerroksissa hapettuu CO_2 :ksi /4/.

Polttoon johdettava ilmamäärä on riippuvainen poltettavan lipeän määrästä ja sen ominaisuuksista. Mikäli kattilaan johdetaan liian paljon ilmaa, laskee savukaasujen lämpötila ja tällöin SO_2 helposti hapettuu edelleen rikkitrioksidiksi (SO_3) ja edelleen rikkihapoksi. Tämä aiheuttaa kattilassa mm. korroosiota. Mikäli ilmaa johdetaan kattilaan liian vähän, jää kattilan alaosassa muodostunut savukaasujen CO hapettumatta. Jonkin ajan kuluttua alkaa myös H_2S :ä esiintyä savukaasuissa /4/.

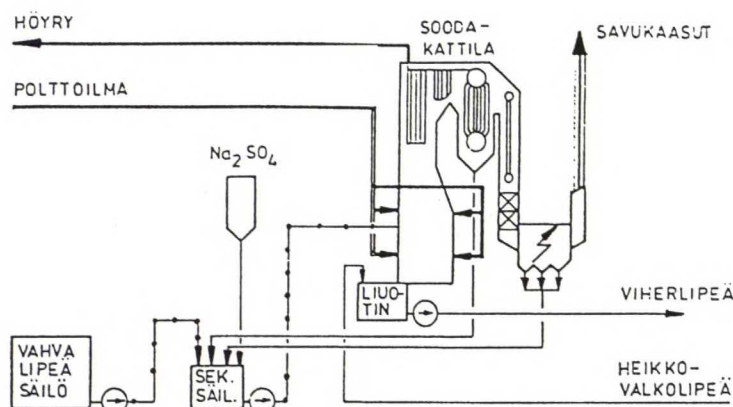
Soodakattilassa aikaansaatu SO_2 reagoi kattilan ylemmissä kerroksissa höyrystyneen natriumin kanssa muodostaen hiukkasmaista Na_2SO_4 :a. Kattilaa pyritään ajamaan niin että SO_2 sitoutuisi natriumiin mahdollisimman täydellisesti /4/.

Na_2SO_4 -pitoinen savukaasu virtaa soodakattilan tulistinputkien ja lämmöntalteenotto-osan eli nk. ekonomaiserin kautta sähkösuotimeen, jossa suurin osa, noin 99,9 % Na_2SO_4 :sta erottuu savukaasuvirrasta. Sähkösuodattimessa erotettu Na_2SO_4 syötetään takaisin poltettavan mustalipeän joukkoon /4/.

Soodakattilan pohjasta valuva sula liuotetaan ja jäähdytetään laihavalkolipeällä sulanliuottajassa. Syntynyttä liuosta kutsutaan viherlipeäksi ja se sisältää pääasiassa Na_2S :a sekä Na_2CO_3 :a /4/.

Talteenottoprosessia arvioidaan sekä määrällisesti että laadullisesti. Määrällisesti hyvä talteenotto saadaan, kun häviöt ovat pienet. Soodakattilassa tämä tarkoittaa, että mahdollisimman vähän natriumista ja rikistä pääsee karkuun, esim. savukaasujen mukana. Laadullisesti hyvä talteenotto saadaan kun tuotettu viherlipeä soveltuu hyvin uuden keittonesteen valmistukseen. Mahdollisimman paljon rikistä on saatava sulfidimuotoon. Tämä ilmaistaan reduktioasteella, joka kertoo montako prosenttia kokonaisrikistä on muuttunut sulfidiksi /4/.

Kuvassa 1 on esitetty soodakattilaprosessi tärkeimpine massavirtauksineen.



Kuva 1. Lipeän poltto soodakattilassa /3/.

3 MUSTALIPEÄ

3.1 Mustalipeän koostumus

Soodakattilassa poltettava mustalipeä koostuu vedestä ja siihen liuenneesta kuiva-aineesta. Kuiva-aine muodostuu epäorgaanisesta ja orgaanisesta osasta. Epäorgaaninen osa sisältää selluloosan keitossa jäljelle jääneet kemikaalit. Orgaaninen osa sisältää puusta liuenneet

reaktiotuotteet, joihin osa keittokemikaaleista on yhtynyt. Tärkeimmät orgaaniset komponentit ovat ligniini, polysakkaridit, karboksyylihapot ja uuteaineet /5/. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus vaihtelee 15-80 % välillä. Ennen polttoa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus nostetaan haihduttamalla 65-80 % /6/.

Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus vaikuttaa mm. muodostuvan savukaasun määrään. Nostettaessa mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta 65 %:sta 80 %:iin pienenee savukaasun määrä 7,0 % /7/.

Mustalipeän ominaisuudet vaihtelevat riippuen raaka-aineesta, keitto-olosuhteista ja -menetelmästä sekä mustalipeän käsittelystä /5/. Sellun valmistuksessa raaka-aine on pääasiassa puuta. Sekä lehti- että havupuuta käytetään usein yhdessä. Mielenkiinto on herännyt myös muiden kuituraaka-aineiden käyttöön. Keitto-olosuhteiden päämuuttujat ovat keittokemikaalien konsentraatio, kemikaaliannostus, keittolämpötila ja keiton kesto. Mustalipeän ominaisuudet eivät ole vakioita vaan ne muuttuvat keiton ja talteenoton aikana /5/.

Taulukossa 1 on esitetty avoimesta sulfaattiprosessista peräisin olevan mustalipeän alkuainekoostumus.

Taulukko 1. Erään mustalipeän alkuainekoostumus. Näyte ennen sekoitussäiliötä /8/.

Alkuaine	% kuiva-aineesta
C	38,2
H	3,4
O	31,1
N	0,1
S	5,2
Na	19,8
K	1,9
Cl	0,1
Muut (Ca, Si, Fe, Mg, Al, Mn)	0,2

Mustalipeässä esiintyy pieniä määriä kaliumia, kloridia, silikaattia ja kalsiumia sekä muita epäpuhtauksia. Mitä suljetumpi tehtaan kemikaalikierto on, sitä suuremmaksi epäpuhtauksien määrä kasvaa /3/.

3.2 Mustalipeän lämpöarvo

Mustalipeän lämpöarvo ilmaisee kuinka paljon lämpöä voidaan tuottaa kun mustalipeää poltetaan. Mustalipeän kiintoaineen lämpöarvo ilmaistaan yleensä korkeampana lämpöarvona (HHV, higher heating value). HHV vaihtelee yleensä välillä 13-15 MJ/kg riippuen mustalipeästä. HHV riippuu voimakkaasti kiintoaineen hiilipitoisuudesta. Kaavalla 1 voidaan estimoida mustalipeän lämpöarvo, jos kiintoaineen hiilipitoisuus tunnetaan /5/.

$$\text{HHV} = 29,56 \cdot C_C + 3,881 \pm 0,43 \quad (1)$$

missä

HHV on mustalipeän korkeampi lämpöarvo (MJ/kgds),

C_C on kiintoaineen hiilipitoisuus (kg C/kgds).

Kaava pätee hyvin pohjoisille havu- ja lehtipuille. Mustalipeän muiden komponenttien huomioon ottaminen ei juurikaan paranna kaavan tarkkuutta.

Jos myös kiintoaineen natrium-, rikki- ja vetypitoisuudet tunnetaan voidaan käyttää kaavaa 2 /5/:

$$\text{HHV} = 25,04 \cdot C_C + 0,1769 \cdot C_S - 2,582 \cdot C_{Na} + 48,92 \cdot C_H + 4,231 \pm 0,41 \quad (2)$$

missä

C_S on kiintoaineen rikkipitoisuus (kg S/kgds),

C_{Na} on kiintoaineen natriumpitoisuus (kg Na/kgds),

C_H on kiintoaineen vetypitoisuus (kg H/kgds).

Rikin, natriumin ja vedyn mukaanottaminen ei juurikaan paranna HHV:n estimointia.

HHV:n mukaisen lämmön talteenotto polttoaineen poltossa edellyttää kaiken poltossa syntyvän vesihöyryn kondensoitumisen. Tavallisessa poltossa tämä ei ole mahdollista. Tämän vuoksi öljy, hiili ja biopolttoaineen poltossa käytetään matalaa lämpöarvoa (LHV, lower heating value) ilmaisemaan tehokkuutta. LHV voidaan laskea HHV:sta vähentämällä veden höyrystymislämpö, jonka aiheuttaa polttoaineessa olevan vedyn ja veden poltto /5/.

Nettolämpöarvo (NHV, net heating value) kuvaa lämmön vapautumispotentiaalia. Se kuvaa paremmin höyryn tuotantoon käytettävissä olevan lämmön määrää. NHV määritellään mustalipeän ja polttoilman lämpösisällön sekä veden höyrystämiseen tarvittavan lämmön, reduktion ja sulan muodostuksen lämpösisällön erotuksena /5/.

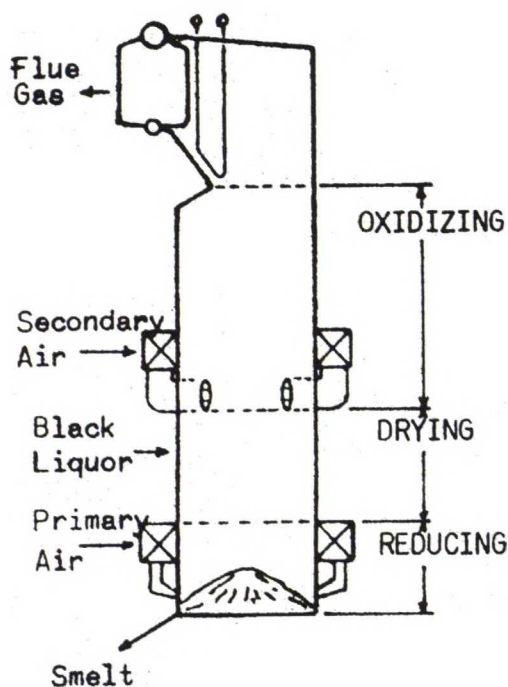
Jos mustalipeän koostumus tunnetaan, voidaan sen lämpöarvo laskea myös kokonaisentalpiataseiden avulla. Keiton tietojen sekä muiden polttoja edeltävien prosessien suorituskkytietojen perusteella on mahdollista ennustaa mustalipeän teoreettinen koostumus ja laskea mustalipeän lämpöarvo kokonaisentalpiamenetelmällä /9/.

4 SOODAKATTILAN TULIPESÄPROSESSI

4.1 Yleistä

Soodakattilan tulipesä jaetaan lipeän palamisen eri vaiheiden mukaan kolmeen vyöhykkeeseen; kuivumis-, pelkistymis- ja hapettumisvyöhykkeeseen. Kuvassa 2 on

esitetty tulipesän vyöhykkeet. Tulipesäprosessi ja sen kemia tunnetaan melko huonosti. Sulasta ja kaasufaasista on löytynyt yli sata yhdistettä ja lisäksi toisen sadan yhdisteen arvellaan olevan läsnä /10/.



Kuva 2. Tulipesän vyöhykkeet /11/.

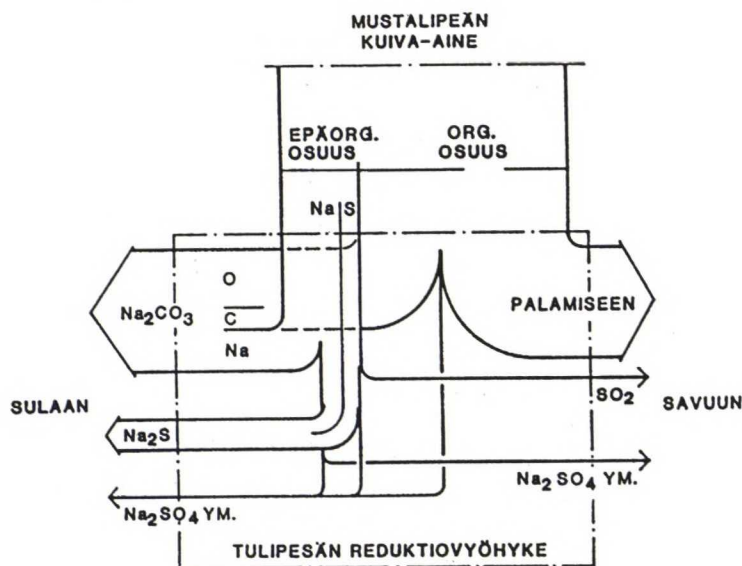
Soodakattilassa vallitsevat lämpötilat on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Lämpötilat soodakattilassa /12/.

	Lämpötila, °C
Tulipesä	900-1200
Verhoputket	800-900
Tulistin	500-800
Kattilaputket	380-550
Veden esilämmitin	160-400

Soodakattilat pyritään mitoittamaan yleensä siten, että savukaasun lämpötila pysyy loppupään konvektiopinnoilla riittävän korkeana eikä happo- ja vesikastepistettä saavuteta. Savukaasun happokastepiste riippuu pääasiassa SO_3 -pitoisuudesta ja jossain määrin vesihöyrypitoisuudesta. SO_2 -pitoisuus ei vaikuta happokastepitoisuuteen /12/. Noin 30 % vesihöyryä sisältävän savukaasun, jonka SO_3 -pitoisuus on 1 ppm, happokastepisteen on arvioitu olevan 129 °C ja 5 ppm SO_3 :a sisältävän savukaasun 142 °C /12/. Yleisesti lämpötila pyritään pitämään yli 160 °C:ssa. Tämä perustuu oletukseen, että lämpötila metallin pinnalla on alhaisempi kuin savukaasun lämpötila.

Kuvassa 3 on esitetty mustalipeän eri komponenttien jakautumista sulaan ja savukaasuun palamistapahtumassa.

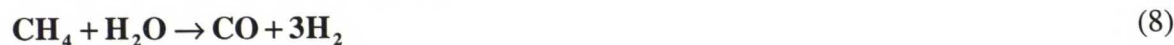


Kuva 3. Mustalipeän orgaanisen ja epäorgaanisen osan jakautuminen sulaan ja savukaasun muodostukseen /13/.

4.2 Kuivumisvyöhyke

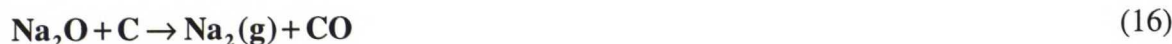
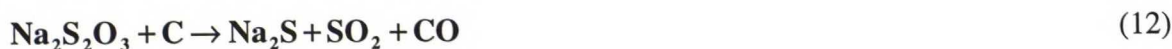
Lipeä syötetään kuivumisvyöhykkeeseen pieninä pisaroina, jotka putoavat tai valuvat kattilan seiniä pitkin kekkoon. Matkalla kattilan pohjalle lipeähiukkanen kuivuu. Veden ja haihtuvien aineiden kiehuessa pois hiukkanen pyrolysoituu kiinteäksi huokoiseksi hiukkaseksi. Hiilen kaasuuntuessa hiukkanen kutistuu ja sen jälkeen sulaa.

Kuivumisvyöhykkeessä pyritään pitämään yllä tasainen ja sopivan korkea lämpötila veden haihduttamiseksi ja lipeän hajoamisreaktioiden ylläpitämiseksi palamiskelpoisia reaktiotuotteita hapettamalla. Kuivumisvyöhykkeessä orgaanisesta aineksesta erottunut natriumoksidi (Na_2O) ja pelkistysvyöhykkeessä muodostunut Na_2O reagoivat CO_2 :n kanssa (kaava 5). Mustalipeän Na_2S reagoi CO_2 :n, vesihöyryn ja hapen kanssa (kaava 3) ja (kaava 4) /14/. Kuivumisvyöhykkeessä oletetaan tapahtuvan seuraavia reaktioita /13,14/:



4.3 Pelkistymisvyöhyke

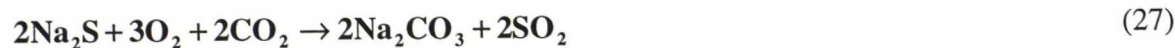
Keossa ja välittömästi keon yläpuolella sijaitsevassa pelkistymisvyöhykkeessä tapahtuvat tärkeimmät kemikaalien regenerointiprosessit /13,14/. Keossa kuivuneen ja osittain hiiltuneen lipeähiukkasen sisältämä Na_2SO_4 ja natriumtiosulfaatti ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) pelkistyy sulfidiksi (kaavat 9-12). Keosta sublimoituu natriumia (kaava 16), joka hapettuu keon yläpuolella Na_2O -höyryksi (kaava 17) ja reagoi edelleen kuivumis- ja hapettumisvyöhykkeissä. Muodostuva SO_2 absorboituu osaksi sulaan /14/.



Na_2S :n muodostumisreaktiot ovat tasapainoreaktioita ja koska kiinteässä faasissa syntynyt Na_2S sulaa heti on tasapaino voimakkaasti oikealla.

4.4 Hapettumisvyöhyke

Hapettumisvyöhykkeessä palavat kattilan alemmista osista nousevat, vielä palamattomat kaasut. Tertiääri-ilman syötöllä pyritään happiylimäärä säättämään sellaiseksi, että palamistapahtuma on mahdollisimman täydellinen. Kuivumis- ja pelkistymisvyöhykkeistä peräisin oleva H_2S hapettuu SO_2 :ksi hapettumisvyöhykkeessä (kaava 33). H_2S :n hapettumisastetta voidaan kontrolloida savukaasun O_2 -mittauksella /14/. SO_2 :sta osa hapettuu SO_3 :ksi (kaava 30), joka muodostaa Na_2O :n ja Na_2CO_3 :n kanssa Na_2SO_4 -pölyä (kaavat 25 ja 26). Hapettumisvyöhykkeen reaktioita ovat /13,14/:



5 SOODAKATTILAN MATERIAALI- JA LÄMPÖTASE

Soodakattilan materiaali- ja lämpötaseen laskentaan löytyy systemaattisia menetelmiä esim. viitteestä /15/.

Soodakattilan massa- ja energiataseiden määrittäminen kokeellisesti on hankalaa johtuen lukuisista sisäänmeno- ja ulostulovirroista, kemiallisista reaktioista sekä eri mittaus- ja raportointitapojen vaihtelevuuksista /6/.

Materiaalitaseen laskentaa varten tarvitaan mustalipeän kuiva-aineen alkuaineanalyysi, mustalipeän kuiva-ainepitoisuus, ilmaylimäärä sekä reduktioaste /15/.

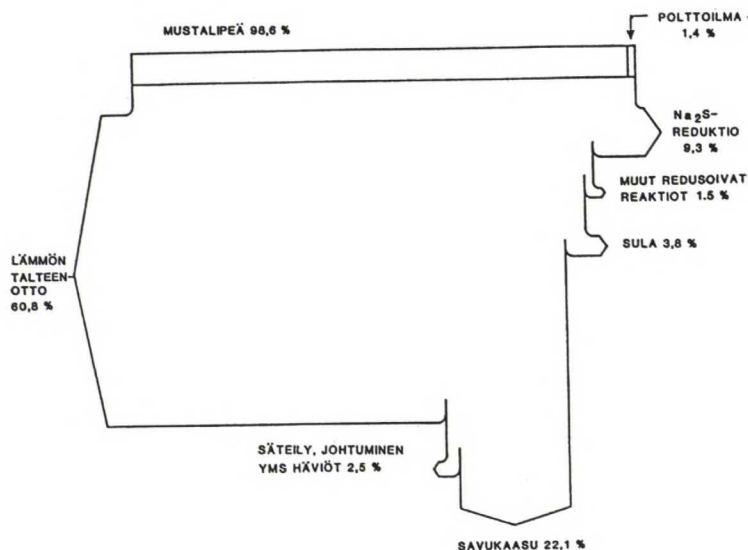
Yksinkertaisuuden vuoksi taseet on laskettu vain soodakattilan päävirroille. Palamisen on oletettu olevan täydellistä ja vähäiset häviöt on jätetty huomioimatta. Polttoilmaa laskettaessa on mukaan otettu vuotoilma, joka on alipaineiseen kattilaan vuotavaa kattilahuoneilmaa. Vuotoa voi tapahtua sula-aukoista, lipeäsuutinaukoista, nuohointen aukoista ja muista kattila-aukoista /6/.

Energiatasetta määriteltäessä on mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvona käytetty ylempää, kalorimetristä lämpöarvoa. Mustalipeän veden haihduttamisen lämpöhäviö on otettu huomioon häviöissä /6/.

Laskettaessa soodakattilan lämpötasetta on otettava huomioon massavirtojen mukana kulkeva entalpia, reaktiolämpö sekä erilaiset häviöt. Kuvassa 4 on esitetty erään soodakattilaprosessin lämpötase. Laskennassa on käytetty seuraavia lähtöarvoja /11/:

- Referenssilämpötila $0\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Mustalipeä:

kuiva-ainepitoisuus	60 %
esilämmityslämpötila	95-105 °C
• Palamisilman tulolämpötila	40 °C
• Sulan lämpötila	800 °C
• Savukaasu:	
lämpötila	130 °C
happipitoisuus	4 %



Kuva 4. Erään soodakattilan lämpötase /3/.

6 SULA

6.1 Yleistä

Mustalipeän kuiva-aineen epäorgaanisista yhdisteistä muodostuu soodakattilan pohjalle keko. Korkean lämpötilan johdosta yhdisteet ovat sulassa olotilassa. Soodakattilasta tuleva sula valuu pitkin sulakouruja sulanliuottajaan. Juuri ennen liuottajaan joutumistaan sula hajoitetaan höyry- ja viherlipeäsuuttimien avulla ja johdetaan liuottajaan. Sula liukenee laihavalkolipeään lähes täydellisesti. Ainoastaan hiilipitoinen osa sekä muut epäpuhtaudet muodostavat liukenemattoman sakan. Sulan ja laihavalkolipeän sekoittuessa syntyy viherlipeää. Viherlipeän pääkemikaalit ovat samat kuin sulan eli Na_2S ja Na_2CO_3 /6/. Viherlipeän lämpötila liuotussäiliöstä poistuessa on 85-100 °C. Liuotussäiliöstä poistuvan viherlipeän lämpötila lasketaan tyhjäjäähdyttimellä 87 ± 2 °C:en /6/.

6.2 Sulan koostumus

Sulasta on löydetty kymmeniä eri yhdisteitä ja useiden kymmenien oletetaan olevan läsnä. Pääkomponenttien eli Na_2CO_3 :n ja Na_2S :n lisäksi sulassa on hieman Na_2SO_4 :a ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:a. Muita tärkeimpiä yhdisteitä ovat kloridit, pääasiassa natriumkloridi (NaCl) ja kaliumyhdisteet, pääasiassa kaliumkarbonaatti (K_2CO_3). Muita yhdisteitä ovat mm. NaOH , natriumsulfiitti (Na_2SO_3), kaliumsulfidi (K_2S), kaliumsulfiitti (K_2SO_3), kaliumsulfaatti (K_2SO_4), kaliumhydroksidi (KOH), kaliumkloridi (KCl), metallisulfidit ja hiili /6/. Taulukossa 3 on esitetty tyypillinen sulan koostumus.

Taulukko 3. Tyypillinen sulan koostumus /6/.

Komponentti	Moolimassa, g/mol	Paino-%	Mooli-%	Sulan moolimassa, g/mol
Na_2CO_3	106,0	68,4	72,7	72,50
Na_2S	78,0	23,8	18,6	18,57
Na_2SO_4	142,0	1,9	2,8	2,75
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158,1	0,3	0,5	0,54
K_2CO_3	138,2	3,0	4,1	4,12
NaCl	58,4	2,1	1,2	1,24
Inertit	-	0,4	-	-
Yhteensä		100,0	100,0	99,7

Sulan ominaisuuksia luonnehditaan reduktioasteen ja sulfiditeetin avulla. Palamisprosessi pyritään järjestämään sellaiseksi, että Na_2SO_4 :n osuus jää mahdollisimman pieneksi, eli sulan reduktioaste olisi mahdollisimman korkea. Sulfiditeetti kuvaa Na_2S :n suhdetta muihin komponentteihin. Koska sulassa on pääasiassa vain Na_2CO_3 :a ja Na_2S :a voidaan sulfiditeetti määrittää näiden kahden komponentin avulla. Nykyaikaisen soodakattilan reduktioaste on 90-95 % ja sulfiditeetti n. 20 % /6/.

Reduktioaste määritellään seuraavasti /3/:

$$\text{Reduktioaste} = 100\% \cdot \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (34)$$

Sulfiditeetin määritelmä on /3/:

$$\text{Sulfiditeetti} = 100\% \cdot \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \quad (35)$$

Ylläolevissa kaavoissa aineiden osuudet määritellään mooliosuuksina.

7 SOODAKATTILAN EMISSIOT

7.1 Yleistä

Soodakattilan primääriemissiot syntyvät pelkistys- ja kuivumisvyöhykkeissä. Sekundääriemissiot ovat peräisin hapettumisvyöhykkeestä. Primääriemissioden määrään vaikuttaa kattilan lämpötilajakauma /14/. Soodakattilan emissiolähteet ovat savupiippu ja sulanliuottimen hönkäputki. Suurin osa emissioista lähtee savukaasujen mukana /11/.

Mikäli keon lämpötila on riittävä sekä kuivumisvyöhykkeen lämpötila on rikkiemissioden kannalta minimialueella, saavutetaan tilanne jossa primääriemissiot sisältävät niin paljon natriumia, että kaikki SO_2 sitoutuu natriumiin Na_2SO_4 :ksi ja osasta natriumia muodostuu Na_2CO_3 :a /14/.

Soodakattilan emissioihin vaikuttavat soodakattilan alaosan olosuhteet, mustalipeän ruiskutustekniikka sekä mustalipeän kuiva-ainepitoisuus. Kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa kattilan polttotapahtuma paranee. Samalla osa lentotuhkasta muuttuu Na_2CO_3 :ksi /17,18/.

Soodakattilan lentotuhka koostuu pääasiallisesti Na_2SO_4 :sta ja Na_2CO_3 :sta. Lentotuhka sisältää myös pienempiä määriä kloridi- ja kaliumyhdisteitä /11/. Lentotuhkan koostumus vaihtelee tehtaittain. Tuhkassa on tyypillisesti kaksi kokofraktiota, n. 100 μm :n kokoisia nk. "carryover"-partikkeleita sekä n. 0,1-1 μm :n kokoisia kondensoituneita partikkeleita /19/.

Carryover-partikkelit ovat tulipesästä karanneiden mustalipeäpisaroiden jäännöksiä, jotka ovat osittain tai kokonaan palaneet. Carryover-partikkelit sisältävät enimmäkseen Na_2SO_4 :a ja Na_2CO_3 :a sekä pieniä määriä kloridi- ja kaliumyhdisteitä /20/. Kondensoituneet partikkelit ovat peräisin tulipesässä höyrystyneistä komponenteista, jotka savukaasun kylmetessä tiivistyvät ja muodostavat hiukkasia /19/. Kondensoituneet partikkelit sisältävät pääasiassa Na_2SO_4 :a, kloridi- ja kaliumyhdisteitä. Kondensoituneet partikkelit muodostavat kerrostumia lämmönsiirtopinnoille ja näin ollen pienentävät lämmönsiirron tehokkuutta. Lisäksi kerrostumat voivat tukkia savukaasukanavia ja aiheuttaa korroosiota /21/. Sähkösuotimesta kerätty lentotuhka koostuu yleensä kokonaan kondensoituneista partikkeleista /20/.

Savukaasut muodostuvat pääasiassa CO_2 :sta, SO_2 :sta, vesihöyrystä, typestä ja hapestä. Savukaasuissa esiintyy myös vähäisiä määriä H_2S :a ja merkaptaneja.

7.2 SO_2 -emissiot

ÅF-IPK (ÅF-Industrins Processkonsult AB) on kehittänyt mallin, jolla voidaan ennustaa soodakattilan SO_2 -päästöjä. Malli käyttää hyväkseen kahta pääparametria, mustalipeän rikki-natriumsuhdetta ja soodakattilan lämpökuormaa /22/.

Soodakattilassa rikki, natrium ja kalium emittoituvat kaasumaisessa muodossa. SO₂-emissio savukaasukanavan läpi määritellään rikin osana, joka sitoutuu natrium- ja kaliumsulfaattiin kattilasta emittoituvan natriumin, kaliumin ja rikin reaktioissa. Tämän vuoksi mustalipeän rikkinatriumsuhde on yksi parametri. Yleisesti tiedetään, että SO₂-emissiot korreloivat mustalipeän rikkinatriumsuhteen kanssa /22/.

Korkea lämpötila kasvattaa natriumin emissiota mutta pienentää rikin emissiota. Jäljellä olevan SO₂:n määrä, joka ei ole reagoinut kaasumaisessa muodossa olevan natriumin kanssa, pitäisi vähentyä korkeissa kattilan lämpötiloissa /22/. Koska kattilan lämpötila sekä lämpökuorma liittyvät toisiinsa, lämpökuorma valittiin mallin toiseksi parametriksi.

Soodakattilan SO₂-emissio voidaan ennustaa seuraavalla yhtälöllä /22/:

$$S_{SO_2} = 36,81 \cdot \frac{S}{Na_2 + K_2} - 4,27 \cdot Q - 7,50 \quad (36)$$

missä

S_{SO_2} on ilmakehään emittoituvan rikin määrä per kuutiometri kuiva-ainetta (kuiva-aine ei tässä sisällä soodakattilan lentotuhkan kierrätystä) (kg S/t DS),

$S/(Na_2 + K_2)$ on mustalipeän rikki-natriumsuhde lipeäruiskulla (mol/mol) ja

Q on lämpökuorma soodakattilan pohjalla (MW/m²).

Lämpökuorma määritellään tässä NHV:nä kattilaan jaettuna kattilan pohjan pinta-alalla. Lämpökuorma voidaan estimoida seuraavalla yhtälöllä /22/:

$$Q = 3,2 \cdot t \cdot \frac{1}{A} \quad (37)$$

missä

Q on lämpökuorma soodakattilan pohjalla (MW/m²),

t on tonnia lipeän kuiva-ainetta per tunti (DS/h) ja

A on kattilan pohjan pinta-ala (m²).

Yhtälö perustuu muutamalle normaalille ajoparametrille. Mustalipeän kuiva-aineen keskimääräinen lämpöarvo on 12,7 MJ/kg, lipeän kuiva-ainepitoisuus on 61 %, polttoilman lämpötila on 150 °C ja Na₂SO₄ make-up tarve on 18 kg/t DS /22/. Jos tehtaan ajoparametrit poikkeavat huomattavasti yllä olevista, kattilan lämpökuorman tarkempi määrittäminen on suositeltavaa. Jos lipeän lämpöarvo tunnetaan, voidaan käyttää karkeaa korjausta lämpökuormaan /22/:

$$Q_{corr} = Q \cdot \frac{W_{eff}}{12,7} \quad (38)$$

missä

Q_{corr} on korjattu lämpökuorma (MW/m²),

Q on lämpökuorma soodakattilan pohjalla (MW/m²) ja

W_{eff} on mustalipeän kuiva-aineen keskimääräinen lämpöarvo (MJ/kg).

Kaavat 36, 37 ja 38 pätevät taulukossa 4 esitetyllä alueella.

Taulukko 4. Kaavojen 36, 37 ja 38 pätemisalue /22/.

Parametri	Yksikkö	Alue
Rikki-natriumsuhde	mol/mol	0,3-0,6
Mitattu SO ₂ -emissio	kg S/t DS	0-9
Kattilan pohjan pinta-ala	m ²	39-112
Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus	%	54-67

7.3 Sulakourujen emissiot

Avoimista sulakouruista karkaa kaasuja ja hiukkasia. Päästöjä pääsee joko suoraan soodakattilan sula-aukoista tai ne syntyvät sulan hapettuuessa sulakouruissa. Kaasumaisia päästöjä ovat pääasiassa rikin oksidit ja pelkistyneet rikkiyhdisteet. Hiukkaspäästöt koostuvat Na₂SO₄:sta ja Na₂CO₃:sta /6/.

7.4 Sulanliuottajan hönkä

Liutuksessa sulan sisältämän lämmön vapautuminen höyrystää ympäröivää viherlipeää, jolloin syntyy hönkähöyryä. Alipaineesta johtuen pääsee höyryn mukaan myös ilmaa. Hönkä koostuu pääasiassa vesihöyrystä, pölystä, SO₂:sta ja pelkistyneistä hajurikkiyhdisteistä (TRS-yhdisteistä) /6/.

Höngän TRS-yhdisteiden alkuperä on epäselvä. TRS-yhdisteiden oletetaan olevan peräisin kattilan pelkistysvyöhykkeestä, josta ne pääsevät avoimien sulakourujen kautta liutussäiliöön. Liutukseen käytettävä laihavalkolipeä sisältää TRS-yhdisteitä ja näin ollen se voi olla myös yksi syy TRS-päästöihin /6/.

Liutussäiliön kaasuemissiot koostuvat hajukaasuista ja pölyhiukkasista. Orgaaniset rikkiyhdisteet eivät voi esiintyä sulaan liuenneina korkean lämpötilan johdosta, vaan ne ovat peräisin sulafaasin yläpuolisesta kaasutilasta (pelkistysvyöhykkeestä). Kaasua pääsee sulakourujen kautta liutussäiliöön. Hajukaasuja voi vapautua myös, jos liutukseen käytetään hajuyhdisteitä sisältävää nestettä (lauhteita tai skubberinestettä), sillä liutussäiliön korkea lämpötila edesauttaa hajujen vapautumista. Sulfidista saattaa paikallisesti hydrolysoitua pieniä määriä H₂S:ksi asti ja strippautua höngän mukaan /14/.

Liutussäiliön emissioihin voidaan vaikuttaa oikeastaan vain rakenteellisilla ratkaisuilla. Sulan poisto toteutetaan niin, että kattilasta ei pääse kaasua liutustilaan sekä varmistetaan sulan hajoitus ennen liutusta ja tehokas kierrätys liutussäiliössä. Säiliön höngät voidaan johtaa suoraan tai skubberin kautta ulos prosessista /14/.

8 SOODAKATTILAN RAKENNE

8.1 Tulipesä

Tulipesässä tapahtuvat soodakattilan kemialliset reaktiot. Kattilan pohjalla on sulakeko, joka koostuu pohjalla olevista kiinteistä kemikaaleista, keon keskellä olevasta kemikaalisulasta sekä keon päällä olevasta aktiivisesta kerroksesta. Noin 20 cm:n korkeudella kattilan pohjasta ovat avoimet sulakourut, joista kemikaalisula virtaa liuotussäiliöön. Soodakattilan pohja voi olla tasainen tai viisto riippuen kattilatyypistä /6/.

8.2 Verhoputket, tulistin, keittopinta ja ekonomaiseri

Verhoputket suojaavat tulistinta liialta säteilyltä. Verhoputkien lämpötila pidetään alhaisempana kuin tulistimen, jolloin niiden korroosionkesto on parempi /6/. Soodakattilan yläosassa on tulistin, jossa höyrystyneen veden lämpötilaa nostetaan lisäten sen energiansisältöä. Korroosiovaaran takia höyryn maksimilämpötilana pidetään 480 °C /6/. Höyrynpaine voi olla jopa 100 bar riippuen putkien rakenteesta.

Keittopinnassa höyrystetään vesi, jolloin savukaasujen lämpötila laskee n. 600 °C:sta 400 °C:en. Keittopinnan jälkeen savukaasut johdetaan ekonomaiseriin, jossa savukaasujen lämpötila lasketaan 150-210 °C:en /6/. Ekonomaiserin tehtävänä on ottaa talteen savukaasuista vielä saatava lämpöenergia ennenkuin savukaasut päästetään puhdistuslaitteiden kautta savupiippuun.

8.3 Savukaasun puhdistuslaitteet

Savukaasuissa on pieniä pölyhiukkasia sekä sumumaisia ja kaasumaisia epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet erotetaan savukaasuista sähkösuodattimen ja savukaasupesurin avulla /6/.

8.4 Lipeäsuuttimet ja ilmasuuttimet

Mustalipeä esilämmitetään ennen soodakattilaan ruiskutusta. Soodakattilaan mustalipeä ruiskutetaan usealla suuttimella. Tärkeintä on että mustalipeä ehtii kuivua riittävästi ennen osumistaan kattilan pohjalle ja etteivät lipeäpisarat joudu savukaasuvirran mukaan /6/.

Esilämmitetty palamisilma johdetaan kattilaan kahdelta tai kolmelta eri tasolta. Puhutaankin primääri-, sekundääri- ja tertiääri-ilmasta. Primääri-ilma johdetaan soodakattilaan noin metrin korkeudelta kattilan pohjasta. Primääri-ilman tehtävänä on osittain hapettaa sulakeossa oleva hiili ja samalla vapauttaa lämpöä, jotta sulakeon

lämpötila, muoto ja koko olisivat optimaaliset kemikaalien reduktiolla. Primääri-ilmamäärä on 30-40 % kokonaisilmamäärästä /6/.

Sekundääri-ilma johdetaan kattilaan noin 2-3 metrin korkeudelta. Sekundääri-ilman tehtävänä on hapettaa suurin osa palamistuotteista. Näin saadaan lämpöä jota tarvitaan lipeäpisaroiden kuivattamiseen. Sekundääri-ilmalla säädellään myös sulakeon kokoa. Ilmavirran on ulotuttava kattilan koko leikkauspinnalle jotta palaminen olisi mahdollisimman täydellistä. Sekundääri-ilmamäärä on 40-60 % kokonaisilmamäärästä /6/.

Tertiääri-ilma johdetaan kattilaan 7-8 metrin korkeudelta. Sen tehtävänä on polttaa loppuun savukaasun CO ja pelkistyneet rikkiyhdisteet. Ilmaa johdetaan hieman yli stökiometrisen tasapainomäärän täydellisen hapettumisen varmistamiseksi. Tertiääri-ilmamäärä on 10-30 % kokonaisilmamäärästä /6/. Liika ilmaylimäärä aiheuttaa vaikeasti nuohottavia kerrostumia lämpöpinnoille, lisää savukaasuhäviöitä ja nostaa savukaasupuhaltimien tehon tarvetta.

8.5 Sulanliuottaja

Soodakattilan pohjalle kertyvä kemikaalisula johdetaan sulakourujen kautta liuotussäiliöön, jossa se liuotetaan laihavalkoliipeällä viherlipeäksi. Sula hajoitetaan höyryhajoituksella ennen liuoskosketusta roiskeiden minimoimiseksi /14/.

Liuotussäiliö on suuri lieriömäinen säiliö, jossa on vaakasuora pohja ja katto. Liuottajan pohjalla on yksi tai useampi sekoitin, mikä varmistaa liuotuksen ja estää sakan muodostumisen pohjalle. Liuotussäiliöstä pumpataan viherlipeää selkeyttimeen ja edelleen jatkokäsiteltäväksi. Sularäjähdysten takia on liuotussäiliö äänieristettävä ja tuettava erityisin betonipalkein sekä varustettava räjähdysluukulla /6/.

8.6 Hönkätorvi ja hönkäpesuri

Hönkätorven tehtävänä on imeä liuottajassa syntyvä hönkä ja johtaa se hönkäpesurin kautta ulos. Toinen vaihtoehto on polttaa hönkä soodakattilassa /6/.

Pesurissa hönkään ruiskutetaan laihavalkoliipeää tai vettä. Pesuneste absorboi osan epäpuhtauksista ja lämmöstä. Pesuneste johdetaan takaisin liuotussäiliöön tai otetaan lämmönsiirtimien kautta uudelleen kiertoon /6/.

9 SAVUKAASUJEN PUHDISTUSMENETELMÄT

9.1 Yleistä

Savukaasujen käsittelyn tarkoituksena on poistaa kaasumaiset sekä kiinteät epäpuhtaudet ja mahdollisesti ottaa talteen savukaasujen sisältämä lämpöenergia. Sähkösuodinta on perinteisesti käytetty soodakattilan savukaasujen kiintoaineen talteenotossa. Erilaisia pesureita käytetään pääasiallisesti kaasumaisten yhdisteiden, lähinnä rikkidioksidin, poistoon /4/.

9.2 Sähkösuodin

Sähkösuotimella saavutetaan erittäin korkea erotusaste, tyypillisesti 99,5-99,8 % ja kiintoainepitoisuus sähkösuotimen jälkeen on selvästi alle 100 mg/m^3 /4/. Sähkösuotimessa savukaasu johdetaan maadoitettujen kokoojalevyjen ja varauksen synnyttävien emissioelektrodien väliin. Korkea jännite (20-70 kV) emissioelektrodeissa aiheuttaa negatiivisten ionien irtoamisen, jotka törmäävät kaasumolekyyleihin ja lentotuhkahiukkasiin /4/. Tällöin varautuneisiin hiukkasiin vaikuttaa sähköinen voima, joka vetää ne kokoojalevyihin. Kiinnittyneet hiukkaset ravistellaan irti aika ajoin kokoojalevyistä keräyssuppiloihin tai kuljettimille. Kiintoaine poistetaan suppiloista mekaanisesti tai pneumaattisin kuljetinlaittein /4/. Pieniin hiukkasiin kohdistuva voima sähkökentässä on useita tuhansia kertoja suurempi kuin painovoima. Tämän takia sähkösuotimen erotuskyky on hyvä myös pienille hiukkasille, kuten Na_2SO_4 :lle, jonka hiukkaskoko on pienempi kuin $1 \mu\text{m}$.

9.3 Pesurit

Savu- ja prosessikaasuja puhdistetaan myös erityyppisillä pesureilla, kuten esimerkiksi venturi-, suihkutorni- tai täytekappalepesureilla. Vaikka nämä soveltuvat myös kiintoaineen poistoon, käytetään pesureita kuitenkin pääasiassa kaasumaisten yhdisteiden (mm. SO_2 ja H_2S) poistamiseen puhdistettavasta kaasuvirrasta. Pesureissa otetaan myös savukaasun sisältämä lämpö talteen /4/.

Pesurissa pesuneste ja kaasuvirtaus johdetaan vastavirtaperiaatteella keskenään mahdollisimman tehokkaaseen kontaktiin. Kaasuvirta johdetaan yleensä pesurin alaosaan ja pesuneste pesurin yläosaan. Riippuen pesunesteestä ja pH-alueesta pesurin toiminta perustuu joko fysikaaliseen imeytykseen, absorptioon tai kemiallisiin reaktioihin (hapetus/pelkistys) yhdistettynä absorptioon. Absorptiota on käytetty yleisesti esim. SO_2 :n ja H_2S :n poistoon ja kemiallista hapetusta/pelkistystä mm. hajurikkiyhdisteiden ja klooriyhdisteiden poistoon /4/.

Venturipesuri on yleensä kaksivaiheinen pesuri, jossa ensimmäinen pesuvaihe on vaakatasossa. Yleisesti käytetään pesunesteenä pelkkää vettä. Vettä suihkutetaan ensimmäisen vaiheen sisääntuloyhteeseen (venturiin) myötävirtaan kaasun kanssa. Toinen vaihe on pystyasennossa ja kiertonestettä (tai puhdasta vettä) suihkutetaan vastavirtaan kaasuvirtaukseen nähden. Toinen vaihe vastaa suihkutornipesuria. Venturipesuria on yleisimmin käytetty pölyn poistoon esim. meesauunien savukaasuista. Venturipesurissa ei käytetä täytekappaleita, ja sen tehokkuus kaasumaisten yhdisteiden poistossa on vain keskinkertainen /4/.

Suihkutornipesuri on laite, jossa pesuneste pyritään suihkuttamaan pesurin yläosasta mahdollisimman tasaisesti ja pieninä nestepisaroina. Tällöin pesuneste joutuu kontaktiin alhaalta läpivirtaavan kaasun kanssa. Suihkutornipesuria on käytetty kiintoaineen ja kaasuyhdisteiden poistoon, mutta etenkin kaasukomponenttien erotusaste jää myös tässä tyypissä keskinkertaiseksi johtuen usein epätasaisesta kaasu/nestepintakontaktista pesurissa /4/.

Täytekappalepesuri on erityisen tehokas, koska pesurin täytekappaleosa lisää oleellisesti reaktio- ja kontaktipintaa pesunesteen ja puhdistettavan kaasun välillä verrattuna esim. suihkutornipesuriin. Pesuneste jaetaan suutinputkistolla pesurin yläosassa tasaisesti yli täytekappalekerrospinnan. Kaasuvirtaus johdetaan pesurin alaosaan ja esipuhdistuksena voidaan käyttää tarvittaessa esim. vesisuihkutusta kiintoaineen poistoon. Jos esipuhdistusta käytetään, tarvitaan kaksi erillistä nestekiertoa täytekappaleosan tukkeutumisen estämiseksi. Täytekappalepesuri voi olla useampivaiheinen, jolloin erotusaste paranee. Täytekappaleiden materiaali voi olla teräs, muovi tai keraaminen aines. Etenkin muovimateriaalit ovat kehittyneet viime vuosina mm. korkeita lämpötiloja kestäviksi /4/.

Taulukossa 5 on esitetty yleisimpiä pesureita.

Taulukko 5. Yleisimpiä pesureita /4/.

Käyttökohde	Pesurityyppi	Pesuneste
Soodakattilan savukaasut (SO ₂ :n poisto, lämmöntalteenotto)	Suihkutorni, täytekappaletorni	NaOH, hapetettu valkolipeä, vesi
Meesauunin savukaasut (kiintoaineen poisto)	Venturipesuri	Vesi
Hajukaasukattilan savukaasut (SO ₂ :n poisto)	Täytekappalepesuri	NaOH
Mäntyöljykeitäjä (H ₂ S:n poisto)	Täytekappalepesuri	NaOH, valkolipeä, laihavalkolipeä
Valkaisimo (kloorin ja klooridioksidin poisto)	Suihkutorni, täytekappalepesuri	SO ₂ -vesi, Na ₂ SO ₃ -liuos

9.3.1 Savukaasupesuri

Savukaasupesurin tehtävänä on poistaa savukaasuista rikkiä sisältävät yhdisteet kuten SO_2 ja H_2S sekä savukaasuissa olevat kiintoaineet. Pesussa savukaasuista poistetut rikkiyhdisteet voidaan palauttaa takaisin prosessiin. Lisäksi savukaasupesuria voidaan käyttää lämpimän veden tuottamiseen, jolloin savukaasujen lämpöä saadaan hyödynnettyä /3/.

Lähteiden /23/ ja /24/ mukaan eräällä savukaasupesurilla saadaan SO_2 :n erotustehokkuudeksi n. 95 % ja kiinteiden epäpuhtauksien erotustehokkuudeksi n. 75-95 %.

10 LENTOTUHKAN PUHDISTUSPROSESSIT

Sulfaattisellulosprosessissa kloridi- ja kaliumionit tulevat prosessiin pääasiassa puusta ja kemikaaleista, mutta niillä ei ole luonnollisia poistumisreittejä kuitulinja- ja talteenottokierrosta. Kloridi- ja kaliumionit rikastuvat talteenottokierrossa soodakattilan lentotuhkaan ja laskevat lentotuhkan sulamispistettä. Tätä usein kutsutaan ”tahmaisuudeksi”. Kasvanut lentotuhkan tahmaisuus voi johtaa soodakattilan savukaasukanavan putkien tukkeutumiseen, joka puolestaan laskee kattilan kapasiteettia ja aiheuttaa tuotannon menetyksiä. Lisäksi kattilan putket altistuvat korroosiolle kohdissa joihin näitä elementtejä on kerääntynyt. Kun sellutehtaan kiertojen sulkemisastetta kasvatetaan, kloridin ja kaliumin kerääntyminen talteenottokiertoon tulee vakavaksi ongelmaksi /25/.

Kloridilla ja kaliumilla on taipumus akkumuloitua soodakattilan sähkösuodintuhkaan. Sähkösuodintuhkan poistaminen kierrosta on eräs tapa hallita talteenottokierron kalium- ja kloriditasoja. Kaliumin ja kloridin poistoon talteenottokierrosta on keksitty monia menetelmiä. Näitä ovat valkolipeän haihdutus/kiteytys, kloridin poisto savukaasuista vetykloridina (HCl), neste-neste erotus, ultrasuodatus, käänteinen osmoosi, ioninvaihto ja elektrokemialliset menetelmät /26/.

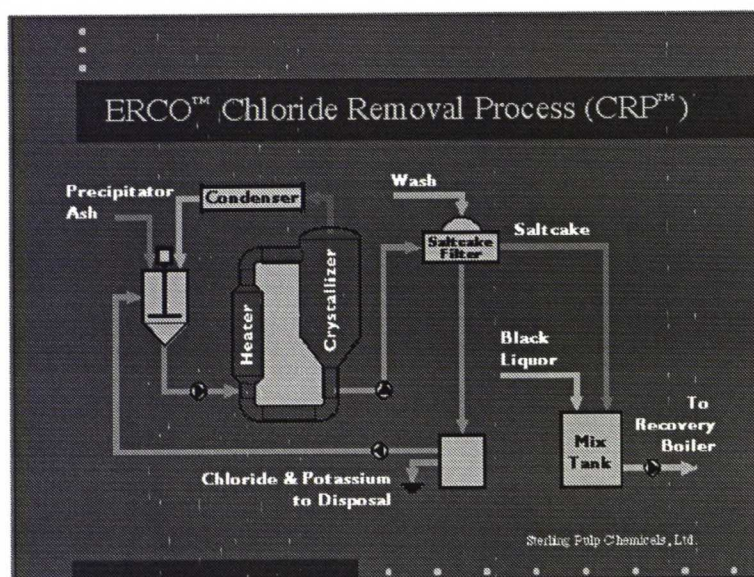
Bleach Filtrate Recovery (BFR) on Champion Corporationin kehittämä menetelmä, jossa kloridi erotetaan sähkösuodintuhkasta ja metallit valkaisulaitoksen jätevesistä. Tässä menetelmässä sähkösuodintuhka liuotetaan kokonaan veteen ja liuos syötetään haihdutin/kiteytin yksikköön. Kun vettä haihdutetaan, Na_2SO_4 kiteytyy. Suodattamalla saadaan Na_2SO_4 -kiteet ja liuos erotettua. Prosessin avulla NaCl :sta saadaan erotettua jopa 97 % ja Na_2SO_4 :sta saadaan talteen 98 % /26/.

Eka Chemicalsin kehittämässä Precipitator Dust Recovery (PDR) prosessissa kloridi ja kalium poistetaan sähkösuodintuhkan liuoksesta. Tuhka liuotetaan kuumaan veteen ja saadaan n. 30 % liuos. Tuhkaliuos kiteytetään, jolloin Na_2SO_4 kiteytyy ja muut komponentit jäävät nestefaasiin. Tämän jälkeen kiteet erotetaan suodattamalla ja liuotetaan

mustalipeään. Kaliumin ja kloridin erotustehokkuus on n. 90 % ja Na_2SO_4 :sta saadaan talteen n. 84 % /26,27/.

Paprican ja Prosep Technologies Inc. ovat kehittäneet sähkösuodintuhkan puhdistusmenetelmän (Precipitator Dust Purification, PDP), jolla voidaan poistaa kloridia sähkösuodintuhkasta. Tuhka liuotetaan veteen ja suodatetaan, jolloin kiintoaineet erottuvat. Menetelmässä käytetään ioninvaihtokolonnia, jonka avulla suodatettu liuos erotetaan NaCl -kylläiseen virtaan ja $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -kylläiseen virtaan. Menetelmällä voidaan poistaa n. 97 % kloridista ja talteenottaa n. 99 % sulfaatista ja karbonaatista. Kaliumista saadaan erotettua vain 5-15 % /26,27/.

ERCO CRPtm (Chloride Removal Process) selektiivisesti poistaa kloridi- ja kaliumioneja soodakattilan sähkösuodintuhkasta palauttaen puhdistetun Na_2SO_4 :n talteenottokiertoon. CRP on osoittautunut tehokkaaksi tekniikaksi soodakattilan tukkeumien alentamiseksi ja läpimenon parantamiseksi. Kuvassa 5 on kuvattu CRP prosessi.



Kuva 5. ERCO CRP prosessi /25/.

CRP prosessissa sähkösuodintuhka liuotetaan kokonaan veteen ja tämän jälkeen vesi vaihteittain poistetaan haihduttimessa. Tämä aiheuttaa Na_2SO_4 :n kristallisoitumisen ja liukoisemmat kloridi- ja kaliumionit jäävät liuokseen. Puhdistettu Na_2SO_4 erotetaan lipeästä käyttämällä pyörivää rumpusuodinta. Na_2SO_4 palautetaan talteenottokiertoon natriumin ja rikin vuoksi, kun taas kloridi- ja kaliumionit poistetaan kierrosta. Kloridista ja kaliumista saadaan poistettua keskimäärin 90 %, kun taas Na_2SO_4 :sta saadaan talteen keskimäärin 80-90 % riippuen tuhkan koostumuksesta ja CRP:n toimintaolosuhteista /25/.

Tällä hetkellä kaupallisessa käytössä on ainakin kaksi CRP-yksikköä, jotka ovat käynnistyneet syksyinä 1995 ja 1996. Molemmat ovat merkittävästi parantaneet soodakattilan toimintaa ja alentaneet vesipesujen sekä kattilan sulkemisien tarvetta /25/.

Sekä BFR, PDR, PDP ja CRP perustuvat sähkösuodintuhkan liuotukseen ja tämän jälkeen tapahtuvaan kiteytykseen tai suodatukseen. Menetelmät eroavat toisistaan liuotuksen

jälkeisen liuoksen kuiva-ainepitoisuuden ja liuotuksen jälkeisen kiteytys- sekä suodatusmenetelmän perusteella. Lisäksi kloridin ja kaliumin erotustehokkuudet sekä sulfaatin ja karbonaatin talteenottotehokkuudet ovat menetelmillä erilaiset.

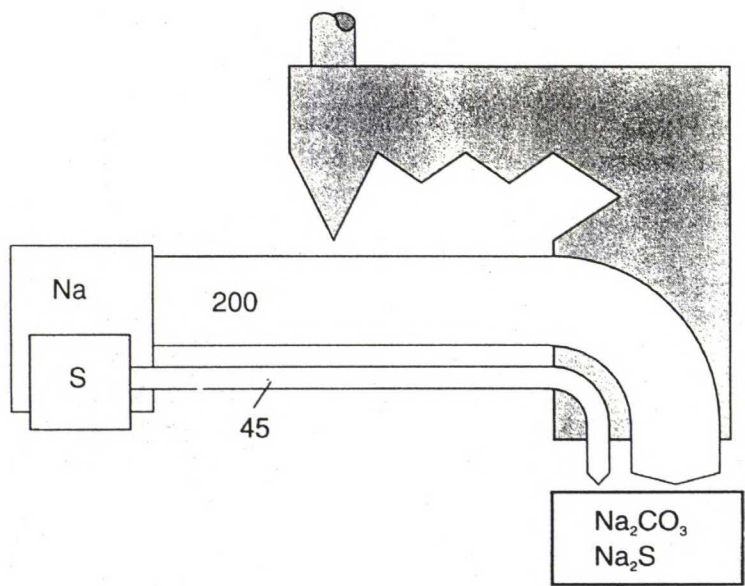
NaCl/KCl:n erottaminen sähkösuodintuhkasta käyttäen elektromembraaniprosessia on myös esitelty julkisuudessa. Tässä prosessissa kationiselektiivisiä ja monovalentti anioniselektiivisiä membraaneja on asennettu vuoronperään anodin ja katodin väliin. Sähkösuodintuhkaliuos syötetään yhteen osastoon ja samalla vettä syötetään toiseen osastoon. NaCl ja Na_2SO_4 erottuvat kahteen eri virtaan. Tämän prosessin käyttäminen voi kuitenkin vaatia liuoksen esikäsittelyä, jotta orgaaniset aineet sekä multivalentit metalli-ionit saadaan poistettua sähkösuodintuhkaliuoksesta. Tämä menetelmä on kuitenkin paljon haihdutusta tai käänteistä osmoosia taloudellisempi /26/.

11 KEMIKAALIT JA VIERASAINET

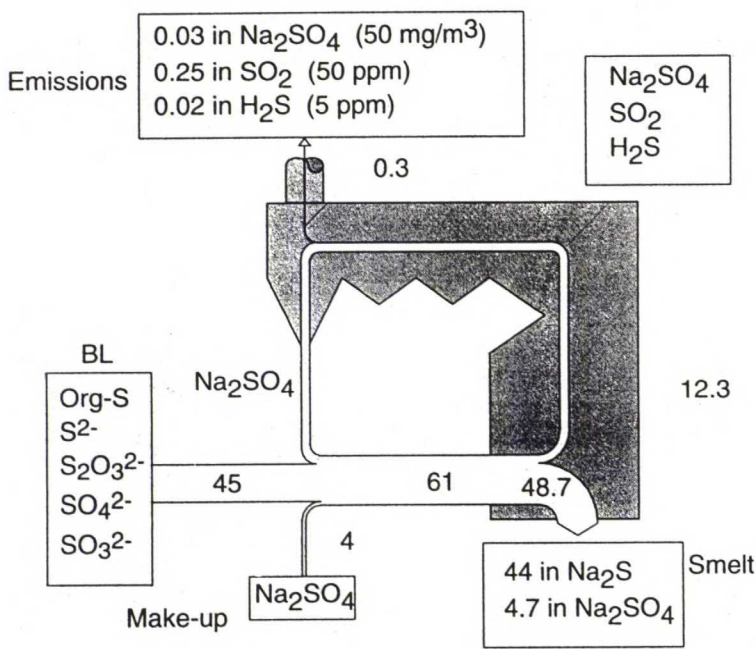
11.1 Soodakattilan natrium- ja rikkitase

Natriumia ja rikkiä tulee kemikaalikiertoon varsinaisten keittokemikaalien, make-up kemikaalien ja talteenoton kemikaalien mukana. Natriumin ja rikin määrä mustalipeässä vaihtelee huomattavasti prosessista toiseen. Mustalipeän rikki-natriumsuhde vaikuttaa huomattavasti soodakattilan kemiaan. Rikki-natriumsuhde vaihtelee prosessista riippuen /8/.

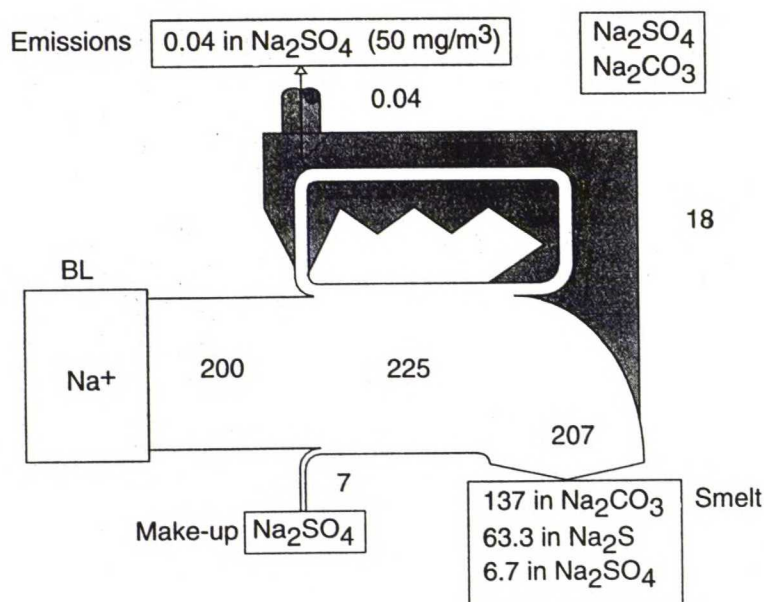
Ideaalisessa soodakattilaprosessissa kaikki mustalipeän natrium- ja rikkiyhdisteet muuttuvat Na_2S :ksi ja Na_2CO_3 :ksi sekä joutuvat kattilan pohjalla olevaan sulaan /8/. Todellisuudessa sula kuitenkin sisältää myös muita natrium- ja rikkiyhdisteitä. Lisäksi huomattava osa rikistä ja natriumista kulkeutuu palamiskaasujen mukana ulos kattilasta lentotuhkan ja kaasumaisten rikkiyhdisteiden muodossa /17,18/. Todellisessa prosessissa kaikki rikki ei sitoudu sulaan sulfidina vaan myös sulfaattina. Kuvassa 6 on esitetty ideaalisen soodakattilan natrium- ja rikkitase. Kuvissa 7 ja 8 on esitetty tyypillinen soodakattilan natrium- ja rikkitase.



Kuva 6. Ideaalisen soodakattilan natrium- ja rikkitase. Luvut ilmaisevat natriumin ja rikin osuuden grammoina mustalipeän kuiva-aine kiloa kohden /16/.



Kuva 7. Tyypillinen soodakattilan rikkitase. Luvut ilmaisevat rikin osuuden grammoina mustalipeän kuiva-aine kiloa kohden /16/.



Kuva 8. Tyypillinen soodakattilan natriumtase. Luvut ilmaisevat natriumin osuuden grammoina mustalipeän kuiva-aine kiloa kohden /16/.

Natriumin ja rikin virtausmäärät vaihtelevat suuresti kattilasta toiseen ja jopa samassa kattilassa riippuen kattilan ajotavasta /16/. Huomattava osa rikistä ja natriumista joutuu savukaasujen mukaan pääasiassa Na_2SO_4 -tuhkana ja rikkiä sisältävinä kaasuina. Nämä yhdisteet aiheuttavat suurimman osan soodakattilan ongelmista kuten lämpöpintojen likaantumista ja korroosiota. Tärkeimmät emissioyhdisteet ovat Na_2SO_4 , SO_2 sekä redusoituneet rikkikaasut, H_2S , metyylimmerkaptani (CH_3SH) jne. /8/.

Suurin osa savukaasujen lentotuhkasta saadaan talteen sähkösuotimella. Tämä tuhka sekoitetaan takaisin mustalipeään sekoitussäiliössä. Noin 10 % mustalipeän natriumista joutuu tähän kiertoon. Vastaavasti noin 20-40 % rikistä kulkeutuu palamiskaasujen mukana pois /8/. Selluloosaprosessin natrium- ja rikkihäviöt korvataan lisäyskemikaaleilla, joita lisätään mustalipeään ennen sen polttamista soodakattilassa /6/.

11.2 Vierasaineet soodakattilassa

Natriumin ja rikin lisäksi myös muut aineet osallistuvat talteenottoprosessiin. Nämä vierasaineet voivat kiertojen sulkeutuessa rikastua kemikaalikiertoon ja aiheuttaa ajettavuusongelmia. Soodakattilaprosessin kannalta tärkeimmät vierasaineet ovat kloori ja kalium /8/. Suurin osa vierasaineista tulee puusta. Puu sisältää alumiinia, piitä, fosforia, mangaania, kalsiumia, kaliumia, kloridia, magnesiumia ja kuparia. Puun vierasainekoostumus vaihtelee kasvupaikan, puun iän ja puulajin mukaan. Osa vierasaineista tulee tehtaalle prosessiveden ja kemikaalien mukana. Pii ja jossain määrin myös alumiini tulevat make-up meesan mukana /28/.

Vierasaineet voidaan karkeasti jakaa kahteen pääryhmään, niihin jotka poistuvat viherlipeäsakan mukana ja niihin jotka akkumuloituvat lipeäkiertoon. Monet vierasaineet

kuten magnesium, kalsium, mangaani, rauta ja kadmium erottuvat viherlipeäsakasta sulfideina, hydroksideina ja karbonaatteina. Kuitenkin jos viherlipeäsakkaa kulkeutuu kaustisointiin, monet näistä vierasaineista kerääntyvät meesakiertoon. Mangaani ja rauta eivät normaalisti keräänny meesakiertoon /28/. Alkuaineet kuten kloori, kalium, alumiini, pii ja fosfori, joiden ionit muodostavat alkaliliukoisia yhdisteitä akkumuloituvat eniten kemikaalikiertoon /29/.

Valkaistua sulfaattisellua valmistavassa avoimessa tehtaassa haitta-aineet, joiden lähteinä ovat puu, kemikaalit ja vesi, poistuvat suurelta osin nykyisin valkaisuvesien mukana. Suljetussa tehtaassa tarvitaan jokin ylimääräinen poistumistie niin, että vierasaineiden liiallista pitoisuuden kasvua ei pääse tapahtumaan /30/.

11.2.1 Kloridi ja kalium soodakattilassa

Kalium joutuu prosessiin puun mukana. Tyypillinen kaliumtaso on 1-3 % lipeän kuiva-aineesta. Suljetuissa prosesseissa kaliumtaso nousee kuitenkin helposti huomattavasti korkeammaksi /8/. Klooria löytyy puusta, mutta sitä voi joutua prosessiin myös make-up kemikaalien, talteenottokiertoon tuotujen valkaisun jätevesien tai merivedessä uitetun puun mukana. Kloorin konsentraatio mustalipeässä vaihtelee huomattavasti. Yleensä mustalipeän klooritaso on tehtaalla matala, tyypillisesti 0,1-0,5 % lipeän kuiva-aineesta. Länsirannikon tehtailla Pohjois-Amerikassa on mitattu jopa 3-5 % klooritasoja lipeän kuiva-aineesta ja suljetun kierron tehtaissa taso voi olla vieläkin korkeampi /8/.

Suomen sellutehtaiden lipeiden kloridipitoisuudet ovat tänä päivänä hyvin pienet eivätkä kaliumin pitoisuuksiin ole niissä kovin korkeat. Erityisesti kloridipitoisuus on pidettävä sellutehtaassa pienenä, jotta vältetään soodakattiloiden tukkeutumisongelmat ja sitä kautta tinkiminen kattiloiden energiatehokkuudesta ja ajettavuudesta. Sellutehtaassa kaliumin ja kloridin rikastuminen haitalliselle tasolle voidaan välttää poistamalla pieni määrä soodakattilan sähkösuodintuhkaa /31/.

Lipeähäviöt ja läikkymiset sekä mahdollinen valkaisulaitoksen suodosten talteenotto johtaa kaliumin ja kloridin kerääntymiseen. Määrä riippuu siitä kuinka paljon sähkösuodintuhkaa poistetaan prosessista, pölyn rikastumisesta ja siitä syntyykö kattilassa HCl:a. Näiden komponenttien rikastuminen kattilatuhkaan tunnetaan hyvin. Pääero lehtipuun ja havupuun välillä on lehtipuun korkeampi kaliumpitoisuus. Lehtipuita käytävällä tehtaalla joudutaan poistamaan sähkösuodintuhkaa kaliumin takia, jotta säilytetään valkolipeässä tietty kaliumpitoisuus /29/.

Alkalikloridien höyrynpaine on huomattavasti korkeampi kuin muiden natrium- ja kaliumyhdisteiden. Näin ollen klooriyhdisteet rikastuvat soodakattilan kaasufaasiin, tiivistyvät kun savukaasujen lämpötila laskee ja muodostavat vaikeasti hallittavaa ja huonolaatuista kloridipitoista lentotuhkaa. Tärkeimmät klooria sisältävät komponentit kaasufaasissa ovat NaCl, KCl ja HCl /8,14/.

Kalium käyttäytyy soodakattilassa melkein kuten natrium. Kaliumyhdisteet kuitenkin ovat paljon natriumyhdisteitä haihtuvampia. Tämän vuoksi kalium rikastuu lentotuhkaan.

Tärkein kaliumyhdiste kattilan alemmissa osissa on kalium ja KOH sekä KCl mikäli lipeän klooripitoisuus on hiemankin korkeampi /8,16/.

Rikastumisaste ilmaistaan yleensä lentotuhkan kloridin ja kaliumin mooliosuuksien suhteena mustalipeän kloridin ja kaliumin mooliosuuksiin /20/:

$$EF_{Cl} = \frac{\frac{Cl}{(Na + K)_{ash}}}{\frac{Cl}{(Na + K)_{BL}}} \quad (39)$$

$$EF_K = \frac{\frac{K}{(Na + K)_{ash}}}{\frac{K}{(Na + K)_{BL}}} \quad (40)$$

missä

EF_{Cl} on kloridin rikastumisaste,

EF_K on kaliumin rikastumisaste,

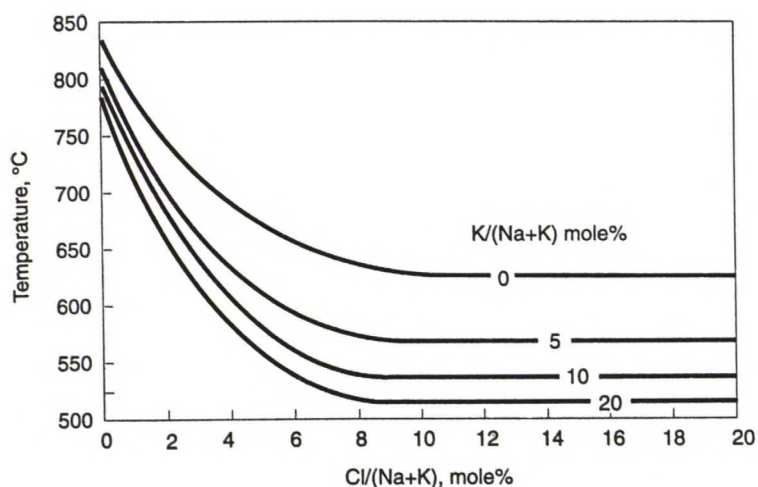
ash on lentotuhkan mooliosuus (mol) ja

BL on mustalipeän mooliosuus (mol).

Eräässä tutkimuksessa havaittiin, että sähkösuodintuhkassa rikastumisaste kloridille vaihteli välillä 1,9-2,5 ja kaliumille välillä 1,5-2,0 /20/. Mustalipeän sulfiditeetin kasvaessa kloridin rikastumisaste laskee johtuen savukaasujen SO₂:n ja lentotuhkan NaCl:n välisestä reaktiosta. Mustalipeän korkea kuiva-ainepitoisuus puolestaan kasvattaa kloridin rikastumisastetta.

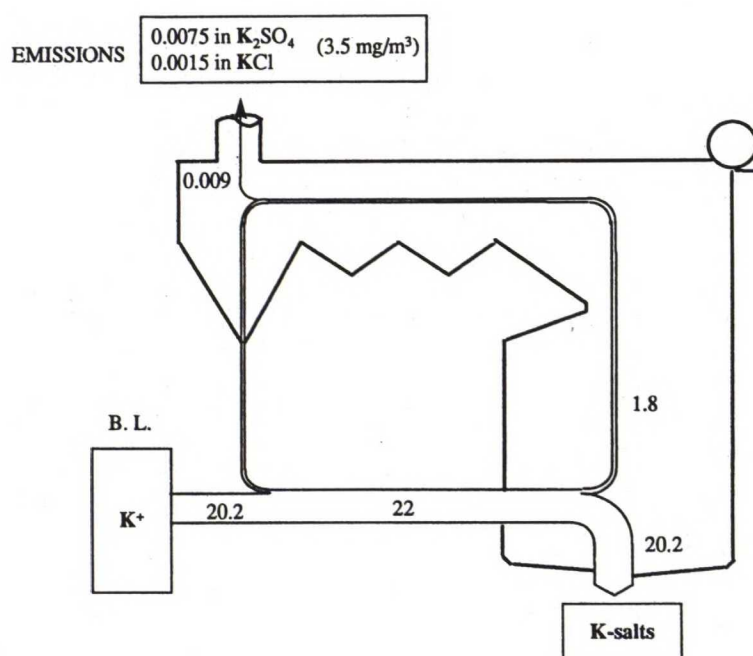
Jo pienet määrät kaliumia ja kloridia vaikuttavat lentotuhkan ”tahmeaan” lämpötilaan. Jos kaliumin ja kloridin konsentraatiot lentotuhkassa kasvavat suuriksi, voi siitä aiheutua vakavia tukkeutumiso ongelmia tietyllä lämpötila-alueella. Kloridi, etenkin yhdessä kaliumin kanssa, laskee lentotuhkan sulamislämpötila- aluetta huomattavasti ja samalla lentotuhka muuttuu tahmaiseksi ja likaavaksi /8,16/. Tahmainen lämpötila (T₁₅) saavutetaan kun 15 % seoksesta on sulaneessa muodossa ja virtaava lämpötila (T₇₀) saavutetaan kun 70 % seoksesta on liuosmuodossa /20/. Lentotuhkan kloridipitoisuus vaikuttaa kaliumpitoisuutta huomattavasti enemmän T₁₅ lämpötilaan. Soodakattilan klooritason pienentäminen on siis tehokkain keino pienentää lentotuhkan tahmaisuu tta /20/.

Kuvassa 9 on esitetty kloorin ja kaliumin vaikutus soodakattilan lämpöpintojen kerrostumien ”tahmenemis”-lämpötilaan.

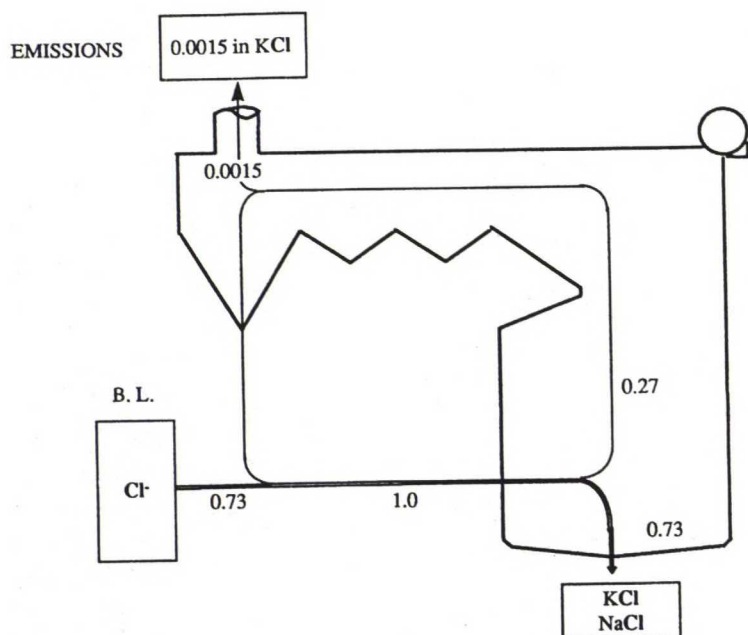


Kuva 9. Kloorin ja kaliumin vaikutus soodakattilan lämpöpintojen kerrostumien ”tahmenemis”-lämpötilaan /27/.

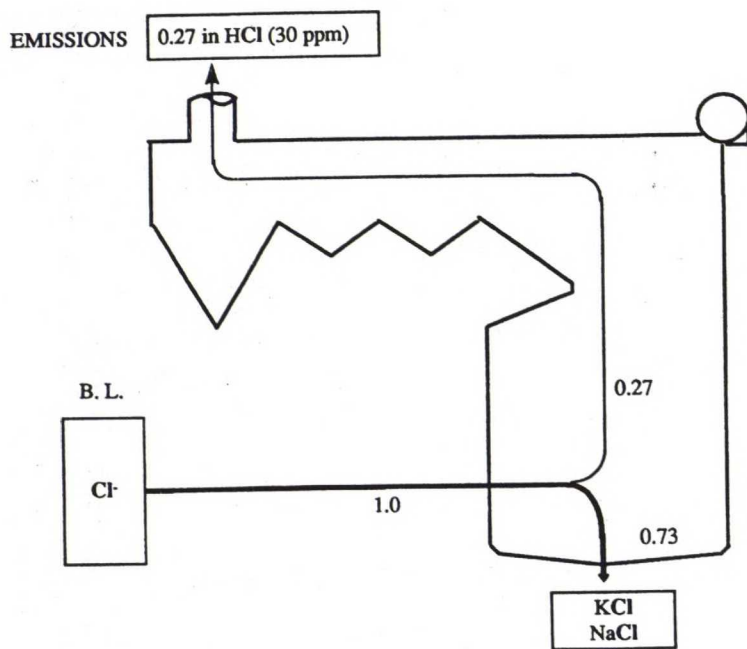
Kuvissa 10, 11 ja 12 on esitetty kaliumin ja kloorin jakaantuminen sulaan ja savukaasuun.



Kuva 10. Kaliumin jakaantuminen sulaan ja savukaasuun. Mallissa oletetaan mustalipeän kuiva-ainepitoisuudeksi 70 %, 2 paino-% kaliumia ja 0,1 paino-% klooria mustalipeän kuiva-aineesa, 10 g/Nm³ lentotuhkakuormaa, 99,5 % erotustehokkuutta sähkösuotimessa sekä 3,5 paino-% kaliumia ja 0,5 paino-% klooria sähkösuodintuhkassa /32/.

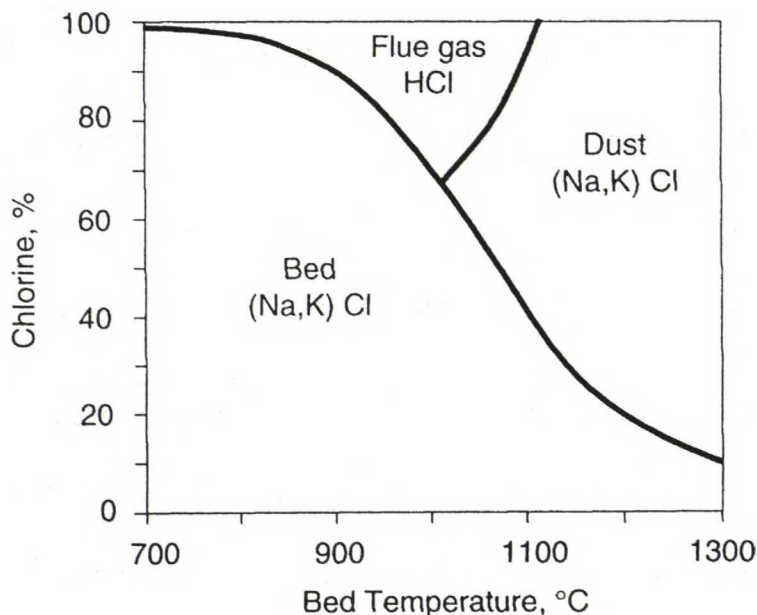


Kuva 11. Kloorin jakaantuminen sulaan ja savukaasuun. Mallissa samat oletukset kuin kuvassa 10. Kaikki kloori sähkösuodintuhkassa /32/.



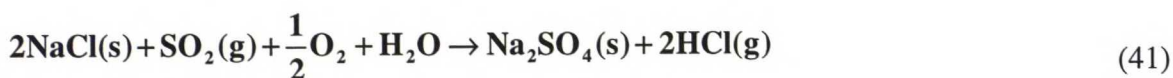
Kuva 12. Kloorin jakaantuminen sulaan ja savukaasuun. Mallissa samat oletukset kuin kuvissa 10 ja 11. Kaikki kloori savukaasussa HCl:na /32/.

Kloorin jakaantuminen sulan ja savukaasujen välillä riippuu voimakkaasti lämpötilasta. Korkeissa lämpötiloissa suurin osa kloorista kaasuntuu. Kaasufaasiin höyrystyvät kloridit kondensoituvat kun savukaasu jäähtyy ja näin ollen muodostavat lentotuhkaa. Kuvassa 13 on esitetty kloorin jakaantuminen sulan, savukaasun ja lentotuhkan välillä.



Kuva 13. Tasapainolaskelmiin perustuva kloorin jakaantuminen sulan, savukaasun ja lentotuhkan välillä /16/.

Jos vapaata SO_2 :a esiintyy soodakattilan savukaasuissa, kondensoitumisesta muodostunut kloridituhka muuttuu osittain kattilan ylemmissä osissa ja savukaasukanavassa sulfaatiksi seuraavan kaavan mukaan /8,16/:



Reaktion seurauksena syntyy myös HCl :a. HCl läpäisee sähkösuotimen ja poistuu prosessista savukaasuna. Tämän reaktion avulla on teorissa mahdollista poistaa klooria talteenottokierrosta. Vapaan SO_2 :n määrä savukaasuissa riippuu savukaasujen rikkinatriumsuhteesta /8,16/.

Erään tutkimuksen mukaan NDCE (non direct contact evaporator) soodakattiloissa savukaasun HCl -pitoisuudet korreloivat SO_2 -pitoisuuksien kanssa. Tutkimuksessa saatiin korrelaatiolle seuraava yhtälö /33/:

$$\text{ppm HCl} = \frac{1,28(\text{ppm SO}_2)}{[1 + 0,017(\text{ppm SO}_2)]} \quad (42)$$

Yllä olevassa yhtälössä kaikki pitoisuudet ovat kuivassa savukaasussa O_2 ja SO_2 -pitoisuus vaihteli välillä 0-500 ppm. Korrelaatiokerroin on 0,93. Muut tutkimuksessa mukana olleet parametrit, kattilaan syötetyn mustalipeän kloridipitoisuus, savukaasun O_2 -pitoisuus ja lentotuhkan kloridipitoisuus, eivät vaikuttaneet sanottavasti HCl -emissioihin. Tutkimuksen mukaan vain hyvin pieni osa kattilan polttomustalipeän kuiva-aineen kloridista joutui HCl -emissioihin (keskimäärin 1,6 %). Loppu kloridista meni sulaan ja lentotuhkaan /33/.

11.3 Kemikaalitasapaino

Kierron sulkeminen ja sitä kautta vähentyneet kemikaalihäviöt sekä valkaisun jätevesien kierrätys vaikuttavat tehtaan kemikaalitasapainoon. Huolenaiheena onkin rikkinatriumtase, kalium ja kloridi. Prosessin sulkeminen itsessään on jo vaikuttanut tämän päivän sulfaattiselutehtaiden kemikaalitasapainoon. Kaliumkonsentraatio lipeäkierrossa on kasvanut sekä happivaiheeseen tarvitaan lisää alkalia hapetetun valkolipeän muodossa. Jos valkaisulaitoksen jätevesiä kierrätetään sulfaattiselutehtaassa ja alkalia sekä rikkihappoa käytetään valkaisulaitoksessa make-up kemikaaleina, jossakin vaiheessa kemikaalien määrä ylittää tehtaan kemikaalihäviön. Tämä tasapaino-ongelma voidaan ratkaista poistamalla sähkösuotimen pölyä, myymällä tehtaan lipeitä tai kasvattamalla tehtaalla tapahtuvaa kemikaalien valmistusta kuten alkalien ja rikkihappojen valmistusta /29/.

Sähkösuotimen pölyn poistaminen on yleinen tapa kontrolloida kaliumin ja kloridin määrää tehtaissa, joissa on matalat kemikaalihäviöt tai suuret kaliumin ja kloridin sisään tulevat määrät. Rikki voi olla myös kontrolloiva tekijä sakan poistamisessa tehtaista, joissa valkaisulaitoksen jätevedet kierrätetään, jotta rikkihappojen käyttö voidaan sovittaa. Sähkösuotimen pölyn poistaminen on suositeltavin tapa hallita kemikaalitasapainoa tiukasti suljetuissa tehtaissa niin kauan kuin se on kannattavaa /29/.

Klooridioksidin puuttuminen ja suljettu valkaisulaitos aiheuttavat huomattavan muutoksen rikkinatriumtasapainoon. Syöttö ylittää kemikaalihäviöt ja tämä aiheuttaa epätasapainon, joka voidaan korjata poistamalla sähkösuotimen pölyä. Tämä vaihtoehto ei kuitenkaan ole kannattava pitkällä tähtäimellä mikä tarkoittaa sitä, että valkaisulaitoksen alkali tulisi valmistaa tehtaan sisällä /34/.

11.4 Kuiva-ainekuorma

Suljettaessa kiertoja kuiva-ainekuorma kasvaa. Kun verrataan kloorikemikaalitonta valkaisua (TCF-valkaisua) konventionaaliseen kuitulinjaan havaitaan, että epäorgaanisen kuiva-aineen määrä kasvaa 32-37 % ja orgaanisen kuiva-aineen määrä 7-10 %. Soodakattilan kuorma kasvaa 15-20 %. Epäorgaanisen aineen määrän kasvu kuiva-aineessa aiheuttaa mustalipeän lämpöarvon laskun /34/.

12 SELLU- JA PAPERIPROSESSIEN SIMULOINTI

12.1 Yleistä

Sellu- ja paperiteollisuudessa voidaan saavuttaa suuria säästöjä tietokoneavusteisen simuloinnin avulla. Prosessin optimointi on nopeampaa, uusien prosessien suunnittelu-aika on lyhyempi ja kokeiden tarve vähenee /35,36/.

12.2 Simulointiohjelmia

Pohjois-Amerikan markkinoilla on viimeiset 10 vuotta ollut kolme simulointiohjelmaa: GEMS, MAPPS ja MASSBAL. MAPPS:n kehitys ja tuotetuki on suurelta osin hylätty. Honeywell otti haltuunsa kanadalaisen MASSBAL:n alkuperäisen kehittäjäyhtiön SACDA Inc:n ja tällä hetkellä Open Models Inc:llä on jakeluoikeus MASSBAL:iin /37/.

GEMS:ia kehitetään ja tuetaan laajasti ja se onkin käytetyin ohjelma massa- ja energiataseiden laskentaan sellu- ja paperiteollisuudessa. Monet käyttävät nykyään Windows-versiota ohjelmasta, WinGEMS:ia. Lisäksi markkinoilta löytyy kanadalainen Simons IDEAS, joka on kilpaillut markkinoista WinGEMS:in kanssa /37/. Simons IDEAS on tarkoitettu puunjalostusprosessien ja muidenkin prosessien dynaamiseen simulointiin.

Muita sellu- ja paperiprosessien simulointiohjelmia ovat VTT:n APMS (Advanced Pulp & Paper Mill Simulator) ja BALAS, kanadalainen Aurel Systems Inc:n CADSIM Plus, ruotsalainen FlowMac, KCL:n KCL-PROPOSE, PulpSim, RAMI, Aspen Plus, ChemCAD ja Åbo Advisor. Lisäksi löytyy monia muita simulointiohjelmia joilla voidaan simuloida sellu- ja paperiprosesseja /38/.

APMS on kehitetty paperin- ja kartonginvalmistajien sekä selluprosessien mallintamiseen ja dynaamiseen simulointiin. BALAS soveltuu jatkuvuustilassa olevien prosessien aine- ja energiataseiden laskentaan.

CADSIM Plus on suunniteltu kemiallisten prosessien staattiseen ja dynaamiseen simulointiin kuten myös FlowMac. KCL-PROPOSE on KCL-WEDGE-prosessianalyysijärjestelmään integroitu dynaaminen materiaalivirtojen simulaattori.

RAMI on lähinnä suunnittelutoimistojen käyttöön tarkoitettu sellu- ja paperiteollisuuden prosessien simulointi- ja taselaskentaohjelma, jolla voidaan suorittaa sekä staattista että dynaamista simulointia.

Åbo Advisoria voidaan käyttää ennustamaan soodakattilan ja savukaasujen kemiallisia tapahtumia. Åbo Advisorin laskelmat pohjautuvat yksi-dimensionaaliseen, monivaiheiseen kemialliseen malliin, missä termodynaamisia tasapainolaskelmia ja stökiometrisiä materiaalitaseita käytetään yhdessä soodakattiloista saatujen kokeellisten tulosten kanssa.

Åbo Advisorin ovat kehittäneet yhteistyössä Åbo Akademi University ja Prosessikemia Ky /39/.

Ohjelma vaatii syötteenä muutaman kattilan toimintaparametrin sekä mustalipeän koostumuksen. Malli laskee vaiheittain sulan ja alemman kattilaosion kemian, olosuhteet ylemmissä kattilan osissa sekä sähkösuotimen tuhkan koostumuksen, kuivan ja märän savukaasujen määrän, carry-over koostumuksen ja määrän sekä kertymien tahmaisen lämpötilan ja virtaamislämpötilan, carry-over- ja sähkösuodintuhkan sulamiskäyrät /39/.

PulpSim on graafisen käyttöliittymän omaava sellutehtaan laskenta- ja simulointiohjelma. Se sisältää kaikki nykyiset ja monia tulevaisuuden yksikköoperaatioita. Näiden avulla voidaan helposti rakentaa täydellisiä prosesseja ja tehtaita. Ohjelma laskee materiaali- ja energiatasapainon käyttäjän vapaasti valitsemille komponenteille /37/. Reaktiotuotteet voidaan merkitä alkuperän perusteella jolloin akkumuloituminen suljetussa kierrossa voidaan arvioida ja löytää /35/.

PulpSimin käyttöliittymä on AutoCAD ja käyttäjä voi piirtää prosessikarttoja käyttäen valmiita tai itserakennettuja prosessimoduuleja. Ohjelma kysyy ja automaattisesti ehdottaa käytettyjä prosessiparametreja. Lisäksi kaavion logiikka tarkastetaan. Laskennan jälkeen tuloksia voidaan katsoa simulaatiokuvasta tai siihen voidaan merkitä näkyviin haluttujen virtausten arvoja /35,37/.

PulpSimin on kehittänyt Arhippainen, Gullichsen & Co yhteistyössä A.Ahlstrom Oy:n, Kamy Inc.:in ja Endat Oy:n kanssa. AutoCAD-modulin on suurimmaksi osaksi kehittänyt Decadi Oy, AutoCADin hyväksytty kehittäjä Suomessa /35/.

13 TYÖN TAVOITTEET

Tavoitteena oli toteuttaa PulpSim-simulointiohjelmaan uusi soodakattilaprosessi, sulanliuottajaprosessi, uusi sähkösuodinprosessi, lentotuhkan puhdistusprosessi sekä savukaasupesuri- eli skrubberiprosessi. Uusien yksikköprosessien toteutus piti sisällään blokkien ja blokkikuvien teon, moduulien ja moduulikuvien teon uusien blokkien avulla sekä uusien yksikköprosessien ohjelmoinnin Fortranilla PulpSimin laskentaohjelmiin. Uusien prosessien toteutuksen lisäksi käyttäjän määriteltävissä olevien komponenttien määrä nostettiin 32:sta 64:aan. PulpSimiin lisätyt ja muutetut tiedostot on lueteltu liitteessä 1.

14 BLOKIT

14.1 Yleistä

PulpSimin blokit kuvaavat yksikköoperaatioita, joita yhdistelemällä voidaan simuloida jonkin prosessilaitteen toiminta. Blokit ovat AutoCAD-kuvia, joihin on liitetty noodeja ja attribuutteja. Noodeihin voidaan kytkeä sisäänmeneviä ja ulostulevia materiaalivirtoja. Sisäänmenevien ja ulostulevien materiaalivirtojen lukumäärä riippuu kyseessä olevasta yksikköprosessista. Ulosmeneviä materiaalivirtoja voi blokissa olla maksimissaan kaksi kappaletta.

Attribuutit on kätkeyty blokkeihin ja niiden avulla AutoCAD:iin AutoLISP:llä ohjelmoidut toiminnot muodostavat käyttäjälle näkyvät parametrivalikot blokkien lisäyksen yhteydessä. Valikkoruutujen avulla voidaan käyttäjältä kysyä yksikköoperaation parametrit. Parametreille on annettu sopivat alkuarvot, mutta käyttäjä voi muuttaa niitä blokin lisäyksen yhteydessä tai jälkikäteen.

Blokkien sisäänmeneville ja ulostuleville materiaalivirroille on kuviin annettu sopivat värit, jotka kuvaavat sisäänmenevää tai ulostulevaa materiaalia. Vihreä väri kuvaa sellua, keltainen höyryä, punainen lipeää, violetti kemikaalia, sininen vettä ja valkoinen tai musta väri mitä tahansa materiaalivirtaa.

14.2 Soodakattila

PulpSimissa on ennestään soodakattilablokki, joka ei kuitenkaan osaa käsitellä kloori- sekä kaliumyhdisteitä ja niiden käyttäytymistä soodakattilassa oikein. Tämän takia PulpSimiin toteutettiin uusi soodakattilablokki, joka osaa laskea kloori- ja kaliumyhdisteiden rikastumisen soodakattilan lentotuhkakiertoon.

Soodakattilablokissa on yksi sisäänmenevä ja kaksi ulostulevaa materiaalivirtaa. Sisään blokkiin menee vahvamustalipeää ja ulos tulee sulaa sekä savukaasua, joka sisältää myös lentotuhkaa. Soodakattilablokille annettiin nimeksi new recovery block (NREC) ja numeroksi 706.

Uuden soodakattilablokin parametrit ovat:

- reduktioaste, %
- sulan lämpötila, °C
- savukaasun ja lentotuhkan lämpötila ekonomaiserin jälkeen, °C
- prosenttiosuus, joka maksimissaan joutuu sisääntulevasta kloridista savukaasun ja lentotuhkan kloridiyhdisteisiin, %
- prosenttiosuus, joka maksimissaan joutuu sisääntulevasta kaliumista lentotuhkan kaliumyhdisteisiin, %

- Na_2SO_4 :n osuus lentotuhkassa, %
- Na_2CO_3 :n osuus lentotuhkassa, %
- K_2SO_4 :n osuus lentotuhkassa, %
- K_2CO_3 :n osuus lentotuhkassa, %
- NaCl :n osuus lentotuhkassa, %
- KCl :n osuus lentotuhkassa, %
- HCl :n osuus kuivassa savukaasussa, ppm
- SO_2 :n osuus kuivassa savukaasussa, ppm
- O_2 :n osuus määssä savukaasussa, %

Sisääntulevan vahvamustalipeän koostumuksen ja määrän sekä käyttäjältä kysytyjen parametrien avulla lasketaan sulan, savukaasun sekä lentotuhkan koostumus ja määrä. Lisäksi lasketaan sulan, savukaasun ja lentotuhkan lämpövirrat.

Mikäli käyttäjä on lisännyt simulaatioonsa mustalipeän ominaisuuksista raportoivan blokin (black liquor information, blokki numero 1809) ennen soodakattilablokkia, soodakattilablokki käyttää laskennassa mustalipeän epäorgaanisen aineen ja puusta liuenneen orgaanisen aineen yhteenlaskettuja määriä hiilelle, hapelle ja vedylle. Muutoin käytetään vain mustalipeän epäorgaanisen aineen määriä.

Sulaan menevät natrium-, kalium-, rikki-, hiili-, happi- ja kloridimäärät saadaan laskettua soodakattilan materiaalitaseesta. Sulan Na_2S - ja Na_2SO_4 -määrät lasketaan reduktioasteen perusteella. Kaiken sulan kaliumin oletetaan menevän K_2CO_3 :ksi. Kaiken sulan kloridin oletetaan menevän NaCl :ksi. Loppuosa sulaan tulevasta natriumista menee Na_2CO_3 :n muodostamiseen. Kaikki mustalipeässä soodakattilablokkiin tulevat vierasaineet menevät sulaan lukuunottamatta klooria ja kaliumia, joita voi joutua savukaasuun ja lentotuhkaan.

Lentotuhkan määrä lasketaan matemaattisella mallilla. Lentotuhkan määrän ja lentotuhkakomponenttien osuuksien perusteella lasketaan yksittäisten lentotuhkakomponenttien määrät. Lentotuhkakomponentteja ovat Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_2SO_4 , K_2CO_3 , NaCl ja KCl .

Soodakattilan SO_2 - ja HCl -emissioiden kysytään käyttäjältä. Mikäli käyttäjän antama parametri SO_2 :lle tai HCl :lle on nolla tai suurempi niin annettua arvoa käytetään, negatiivisen arvon ollessa kyseessä emissiot lasketaan matemaattisella mallilla. HCl -emissioiden laskentaan käytetään viitteessä /33/ olevaa mallia.

Kaikki ylimääräinen hiili menee CO_2 :ksi ja kaikki ylimääräinen vety vesihöyryksi savukaasuihin. Polttoilmassa tuotava happi saadaan laskemalla yhteen sulaan menevä happi, savukaasuihin ja lentotuhkaan menevä happi sekä happiylimäärä ja vähentämällä näistä mustalipeän epäorgaanisessa ja orgaanisessa aineessa tulipesään tuleva happi. Typen määrä savukaasussa riippuu tarvittavasta polttoilmamäärästä.

14.3 Sulanliuottaja

PulpSimissa ei ole aikaisemmin ollut sulanliuottajablokkia vaan tähän tarkoitukseen on käytetty flashblokkia (blokki numero 1301). Tämän blokin avulla on saatu sulan liuotuksessa vapautuva energia siirrettyä höyryvirtaan. Tämän diplomityön puitteissa ei PulpSimiin toteutettu varsinaista sulanliuottajablokkia vaan tyydyttiin modifioituun flashblokkiin. Varsinainen flashblokki kopioitiin modifioituna uudelle numerolle 707 ja sille annettiin nimeksi smelt dissolving tank (SDT).

Sulanliuottajablokissa on yksi sisäänmenevä ja kaksi ulostulevaa materiaalivirtaa. Sisään blokkiin menee sulan, laihavalkoliipeän sekä laimennusveden seosta ja ulos tulee viherlipeää sekä höyryä.

Sulanliuottajablokin ainoana parametrina käyttäjältä kysytään poistuvan viherlipeän lämpötila. Sisäänmenevän materiaalivirran määrän ja koostumuksen sekä kysytyn viherlipeän lämpötilan avulla lasketaan, kuinka paljon höyryä sulan liuotuksessa muodostuu.

14.4 Sähkösuodin

PulpSimissa on ennestään sähkösuodinblokki, joka osaa erottaa Na_2SO_4 :a, Na_2CO_3 :a ja NaCl :a savukaasusta. Koska uusi soodakattilablokki mahdollistaa myös kaliumyhdisteiden esiintymisen lentotuhkassa, toteutettiin PulpSimiin uusi sähkösuodinblokki. Uuden sähkösuodinblokin avulla voidaan edellä lueteltujen yhdisteiden lisäksi erottaa savukaasusta kaliumyhdisteitä.

Sähkösuodinblokissa on yksi sisäänmenevä ja kaksi ulostulevaa materiaalivirtaa. Sisään blokkiin menee savukaasun sekä lentotuhkan seosta ja ulos tulee savukaasua sekä talteenotettua lentotuhkaa. Uudelle sähkösuodinblokkille annettiin nimeksi new electrostatic precipitator (NEP) ja numeroksi 708.

Sähkösuodinblokin parametrit ovat:

- Na_2SO_4 :n erotustehokkuus, %
- Na_2CO_3 :n erotustehokkuus, %
- K_2SO_4 :n erotustehokkuus, %
- K_2CO_3 :n erotustehokkuus, %
- NaCl :n erotustehokkuus, %
- KCl :n erotustehokkuus, %

Sisääntulevan savukaasun ja lentotuhkan määrän sekä koostumuksen ja käyttäjältä kysytyjen erotustehokkuuksien avulla lasketaan talteenotetun lentotuhkan määrä ja koostumus. Savukaasun oletetaan menevän sähkösuotimen läpi muuttumattomana. Lisäksi

oletetaan, että savukaasun lämpötila ei sähkösuotimessa muutu ja talteenotettu lentotuhka saa saman lämpötilan kuin savukaasukin.

14.5 Lentotuhkan puhdistus

Uuden soodakattilablokin toteutuksen myötä kloori- ja kaliumyhdisteiden rikastuminen soodakattilan lentotuhkakiertoon on mahdollista. Tämän vuoksi PulpSimiin toteutettiin lentotuhkan puhdistusblokki, jolla voidaan lentotuhkasta erottaa klooria ja kaliumia sekä ottaa talteen Na_2SO_4 :a ja Na_2CO_3 :a.

Lentotuhkan puhdistusblokkissa on yksi sisäänmenevä ja kaksi ulostulevaa materiaalivirtaa. Sisään blokkiin menee lentotuhkaa ja ulos blokista tulee puhdistettua sekä erotettua lentotuhkaa. Lentotuhkan puhdistusblokkille annettiin nimeksi chloride removal process (CRP) ja numeroksi 709.

Lentotuhkan puhdistusblokin parametrit ovat:

- Na_2SO_4 :n talteenottotehokkuus, %
- Na_2CO_3 :n talteenottotehokkuus, %
- kloorin erotustehokkuus, %
- kaliumin erotustehokkuus, %

Sisääntulevan lentotuhkan määrän sekä koostumuksen ja käyttäjältä kysytyjen talteenotto- sekä erotustehokkuuksien avulla lasketaan puhdistetun ja erotetun lentotuhkan määrä sekä koostumus. Lentotuhkan puhdistusblokkissa oletetaan, että lentotuhkan lämpötila ei puhdistusblokkissa muutu eli molemmat ulostulevat materiaalivirrat saavat sisäänmenevän materiaalivirran lämpötilan.

14.6 Savukaasupesuri

PulpSimissa ei ole aikaisemmin ollut savukaasupesuriblokkia eli skrubberiblokkia. Tämän vuoksi PulpSimiin toteutettiin skrubberiblokki, jolla voidaan pestä savukaasuista lentotuhkakomponentteja, SO_2 :a ja HCl :a. Lisäksi skrubberiblokillä voidaan laskea saturaatiolämpötila.

Skrubberiblokkissa on kaksi sisäänmenevää ja ulostulevaa materiaalivirtaa. Sisään blokkiin menee savukaasun ja lentotuhkan seosta sekä pesunestettä ja ulos blokista tulee savukaasun ja lentotuhkan pestyä seosta sekä pesunestettä. Skrubberiblokkille annettiin nimeksi flue gas scrubber (SCR) ja numeroksi 710.

Skrubberiblokin parametrit ovat:

- Na_2SO_4 :n erotustehokkuus, %

- Na_2CO_3 :n erotustehokkuus, %
- K_2SO_4 :n erotustehokkuus, %
- K_2CO_3 :n erotustehokkuus, %
- NaCl :n erotustehokkuus, %
- KCl :n erotustehokkuus, %
- SO_2 :n erotustehokkuus, %
- HCl :n erotustehokkuus, %

Sisääntulevan savukaasun ja lentotuhkan seoksen määrän ja koostumuksen sekä lisäksi käyttäjältä kysyttyjen erotustehokkuuksien avulla lasketaan paljonko lentotuhkaa ja savukaasukomponentteja erotetaan pesunesteeseen. Skrubberiblokissa oletetaan, että savukaasun ja lentotuhkan sekä pesunesteen välillä ei tapahdu reaktioita. Pesuneste voi olla mitä tahansa nestettä. Pesussa erotetut epäpuhtaudet lisätään pesunesteessä mahdollisesti jo ennestään oleviin epäpuhtauksiin.

Skrubberiblokista poistuvan savukaasun oletetaan pysyvän muuten samana kuin sisään tulevan savukaasun paitsi, että lentotuhkasta, SO_2 :sta ja HCl :sta siirtyy pesunesteeseen erotustehokkuuksien osoittamat osuudet. Savukaasun lämpötila laskee ja siihen höyrystyy pesunesteestä vettä eli savukaasu kostuu.

Skrubberiblokissa oletetaan, että savukaasu ehtii saavuttaa tasapainon pesunesteen kanssa ja savukaasu poistuu adiabaattisessa saturaatiolämpötilassa. Loppu pesuneste poistuu myös tässä lämpötilassa. Saturaatiolämpötila riippuu sisään tulevan savukaasun lämpötilasta ja kosteudesta sekä pienessä määrin sisään tulevan pesunesteen lämpötilasta.

15 MODUULIT

15.1 Yleistä

Blokkiyhdistelmiä PulpSimissa kutsutaan moduuleiksi. Ne sisältävät laitekuvan lisäksi numeerista dataa, josta osa liittyy blokkien kytkentään ja osa niiden parametriarvoihin. Moduulista on simulaatioon tulevan laitekuvan lisäksi nähtävissä ns. matriisikuva, joka kuvaa mitä blokkeja moduulissa käytetään ja missä järjestyksessä blokit on kytketty toisiinsa.

Moduulit ovat samankaltaisia blokkien kanssa eli ne ovat AutoCAD-kuvia, joihin on liitetty noodeja ja attribuutteja. Noodien ja attribuuttien toiminta on samanlaista kuin blokeissa. Ulosmeneviä materiaaliveirtoja moduulissa voi olla useampia kuin blokeissa, koska moduuli koostuu useista blokeista. Moduulin lisäyksen yhteydessä käyttäjälle näytetään samanlainen parametrivalikko kuin blokin lisäyksen yhteydessä, jossa käyttäjältä kysytään moduulin toiminnan kannalta keskeisimmät parametrit. Parametreille on annettu sopivat alkuarvot ja niitä voi käyttäjä muuttaa. Moduulin materiaaliveirtojen värit kuvaavat samoja materiaaleja kuten blokeillakin.

PulpSimiin toteutettiin viisi uutta moduulia uusien blokkien avulla. Moduuleille annettiin samat nimet kuten blokeillekin eli new recovery boiler (moduuli 110), smelt dissolving tank (moduuli 111), new electrostatic precipitator (moduuli 112), chloride removal process (moduuli 113) ja flue gas scrubber (moduuli 114).

15.2 Soodakattila

Uuteen soodakattilamoduuliin lisättiin kaksi sekoitinblokkia (mix incoming flows, blokki numero 201) ennen uutta soodakattilablokkia kuvaamaan ennen kattilaa olevaa sekoitussäiliötä. Näiden blokkien avulla mustalipeään voidaan sekoittaa make-up kemikaalit sekä sähkösuotimella savukaasuista erotettu lentotuhka.

Soodakattilamoduulin parametrit ovat samat kuin soodakattilablokin. Sisään moduuliin menee mustalipeää, make-up kemikaaleja sekä lentotuhkaa. Ulos moduulista tulee savukaasun ja lentotuhkan seosta sekä sulaa.

15.3 Sulanliuottaja

Sulanliuottajamoduuliin lisättiin yksi sekoitinblokki ennen sulanliuottajablokkia. Sekoitinblokin avulla voidaan sulaan sekoittaa laihavalkoliipeää sekä laimennusvettä. Sulanliuottajamoduulin parametri on sama kuin vastaavan blokin. Sisään moduuliin menee sulaa, laihavalkoliipeää sekä laimennusvettä ja ulos tulee viherlipeää ja höyryä.

15.4 Sähkösuodin ja lentotuhkan puhdistus

Uusi sähkösuodinmoduuli sisältää ainoastaan vastaavan blokin. Parametrit sekä sisäänmenevä ja ulostulevat materiaalivirrat ovat samat kuin uuden sähkösuodinblokin. Sama pätee myös lentotuhkan puhdistusmoduuliin.

15.5 Savukaasupesuri

Skrubberimoduulissa on scrubberiblokin lisäksi epäsuora lämmönvaihdin (cool a process flow with fresh water, blokki numero 906), valesisäänsyöttöblokki (dummy input, blokki numero 1701), erotinblokki (splitter, blokki numero 301) ja sekoitinblokki.

Skrubberiblokista ulostulevaa lämmintä pesunestettä jäähdytetään epäsuorassa lämmönvaihtimessa, jolloin saadaan puhdasta lämmintä vettä. Sisääntuleva jäähdytysvesi lämmönvaihtimeen saadaan valesisäänsyöttöblokilta. Jäähdytynyt pesuvesi johdetaan

erotinblokkiin, jolla voidaan pieni osa pesunesteestä erottaa ulos skrubberimoduulista. Jäljelle jäävä pesuneste johdetaan sekoitinblokkiin, jossa siihen lisätään make-up pesuvesi ja nämä johdetaan takaisin skrubberiblokkiin pesuvedeksi.

Skrubberiblokin parametrien lisäksi skrubberimoduulissa kysytään seuraavat parametrit:

- jäähtyneen pesunesteen lämpötila, °C
- jäähdytysveden sisääntulolämpötila, °C
- jäähdytysveden poistumislämpötila, °C
- pienin loppulämpötilaero, °C
- kierrätettävän pesunesteen osuus

Sisäänmenevinä materiaalivirtoina skrubberimoduulissa ovat savukaasun ja lentotuhkan seos sekä pesuneste. Ulostulevina materiaalivirtoina ovat vastaavasti savukaasun ja lentotuhkan pesty seos, pesuneste sekä puhdas jäähdytysvesi.

16 LASKENTAOHJELMAT

Itse laskenta tapahtuu taustalla Fortran-kielisen ohjelman avulla. Ohjelman alkujuuret ovat jo 1970-luvulta ja suurkoneympäristöstä. Kun simulaatiomalli on valmis ja laskenta halutaan suorittaa, AutoLISP:llä ohjelmoidut toiminnat muodostavat ASCII-muotoisen sisäänmenotiedoston. Laskentaohjelma lukee tämän tiedoston ja iteroi tasapainotilanteen.

Ohjelma iteroi vähintään 300 kierrosta ja enintään käyttäjän antaman maksimimäärän kierroksia. Mikäli tasapaino löytyy ennen maksimimäärää, ohjelma lopettaa laskennan ja kirjoittaa ulostulotiedoston. Maksimikierrosmäärän täytyessä ulostulotiedostoon kirjoitetaan viimeisen iterointikierroksen tulokset sekä tiedot niistä komponenteista, joille ei tasapainoa löydetty. Laskentaohjelman jälkeen ulostulotiedosto hajotetaan moduulikohtaisiksi tulostiedostoiksi toisen ohjelman avulla. Tämän jälkeen käyttäjä voi katsoa tuloksia simulaatiomallista ja lisäksi malliin voidaan lisätä tulostietoja haluttujen komponenttien osalta.

Laskentaohjelmiin (pulpsim.exe ja result.exe) toteutettiin Fortranilla uudet yksikköprosessit sekä komponenttien lukumäärän kasvattaminen. Yksikköprosessien toimintaperiaate on kuvattu blokkikuvausten yhteydessä. Uusi soodakattilaprosessi ohjelmoitiin käyttäen apuna vanhan soodakattilaprosessin ohjelmakoodia, viitteessä /40/ olevaa taselaskuesimerkkiä sekä viitteessä /33/ olevaa mallia. Sulanliuottajaprosessi toteutettiin kopioimalla flashprosessin ohjelmakoodi uudeksi aliohjelmaksi. Uuden sähkösuodinprosessin kanssa meneteltiin samalla tavalla. Lisäksi sähkösuodinprosessiin lisättiin uusien lentotuhkakomponenttien laskenta. Lentotuhkan puhdistusprosessi toteutettiin muokkaamalla sähkösuodinprosessin ohjelmakoodia sopivaksi. Skrubberiprosessin ohjelmakoodin pohjaksi käytettiin myös sähkösuodinprosessin ohjelmakoodia. Lisäksi skrubberiprosessiin toteutettiin saturaatiolämpötilan laskenta viitteen /41, s. 741-743/ mukaan.

17 SIMULOINTIKOKEET

Uusien yksikköprosessien testaus suoritettiin simulaatiomallilla, jossa oli mukana koko selluloosatehdas eli kuitu- ja talteenottolinja. Simulaation kuitulinja koostui hakkeen pasutus- ja imeytysvaiheesta, jatkutoimisesta keittimestä, hiheat-pesurista, 2-vaihe diffusööristä, valkaisuammonian massan lajittelusta, keskisakeushappireaktorista, DD-pesurista, pesupuristimesta sekä D-Eop-D-D valkaisuusekvensistä.

Talteenottolinja koostui haihdutinyksiköistä, soodakattilasta apulaitteineen (soodakattila, sulanliuottaja, sähkösuodin, lentotuhkan puhdistusprosessi ja savukaasupesuri), kaustisoinnista ja meesauunista. Simulaatiomalli koostettiin pääasiassa käyttämällä moduuleja. Soodakattila apulaitteineen koostettiin simulaatioon kokonaan uusilla moduuleilla. Kuva testauksessa käytetystä simulaatiomallista on esitetty liitteessä 2 ja vastaava kuva soodakattilamoduulista sekä apulaitteista liitteessä 3. Taulukossa 6 on esitetty testauksessa käytetyt parametrit soodakattilalle sekä apulaitteille. Simulaatiossa käytettiin mustalipeän ominaisuuksista raportoivaa blokkia (blokki numero 1809) ennen soodakattilamoduulia, jotta laskentaan saatiin mukaan mustalipeän orgaanisen aineen sisältämä hiili, happi ja vety.

Taulukko 6. Testisimulaatiossa käytetyt parametrit.

Blokki / moduuli	Parametri	Arvo
Blokki 1809	Ligniinin paino-osuus orgaanisessa kuiva-aineessa	0,50
	Hiilihydraattien paino-osuus orgaanisessa kuiva-aineessa	0,48
	Uuteaineiden paino-osuus orgaanisessa kuiva-aineessa	0,02
Moduuli 110	Reduktioaste	90,0 %
	Sulan lämpötila	850 °C
	Savukaasun lämpötila ekonomaiserin jälkeen	210 °C
	Sisääntulevan kloridin osuus, joka maksimissaan joutuu savukaasuun ja lentotuhkaan	80,0 %
	Sisääntulevan kaliumin osuus, joka maksimissaan joutuu lentotuhkaan	80,0 %
	Na ₂ SO ₄ :n osuus lentotuhkassa	80,0 %
	Na ₂ CO ₃ :n osuus lentotuhkassa	8,0 %
	K ₂ SO ₄ :n osuus lentotuhkassa	7,3 %
	K ₂ CO ₃ :n osuus lentotuhkassa	0,7 %
	NaCl:n osuus lentotuhkassa	4,0 %
	KCl:n osuus lentotuhkassa	0 %
	HCl:n osuus kuivassa savukaasussa	Lasketaan mallilla
	SO ₂ :n osuus kuivassa savukaasussa	75 ppm
	O ₂ :n osuus märässä savukaasussa	2 %
Moduuli 111	Viherlipeän lämpötila liuotussäiliön jälkeen	80,0 °C
Moduuli 112	Na ₂ SO ₄ :n erotustehokkuus	99,0 %
	Na ₂ CO ₃ :n erotustehokkuus	99,0 %
	K ₂ SO ₄ :n erotustehokkuus	99,0 %
	K ₂ CO ₃ :n erotustehokkuus	99,0 %
	NaCl:n erotustehokkuus	99,0 %
	KCl:n erotustehokkuus	99,0 %
Moduuli 113	Na ₂ SO ₄ talteenottotehokkuus	90,0 %
	Na ₂ CO ₃ talteenottotehokkuus	90,0 %
	Kloridin erotustehokkuus	90,0 %
	Kaliumin erotustehokkuus	90,0 %
Moduuli 114	Na ₂ SO ₄ :n erotustehokkuus	98,0 %
	Na ₂ CO ₃ :n erotustehokkuus	98,0 %
	K ₂ SO ₄ :n erotustehokkuus	98,0 %
	K ₂ CO ₃ :n erotustehokkuus	98,0 %
	NaCl:n erotustehokkuus	98,0 %
	KCl:n erotustehokkuus	98,0 %
	SO ₂ :n erotustehokkuus	98,0 %
	HCl:n erotustehokkuus	98,0 %
	Jäähtyneen pesunesteen lämpötila	45 °C
	Jäähdytysveden sisääntulolämpötila	20 °C
	Jäähdytysveden poistumislämpötila	50 °C
	Pienin loppulämpötilaero	0 °C
	Kierrätettävän pesunesteen osuus	0,9

Lisäksi suoritettiin toinen testi samalla simulaatiomallilla. Soodakattilamoduulissa muutettiin HCl:n osuudeksi kuivassa savukaasussa 50 ppm ja SO₂:n osuudeksi kuivassa savukaasussa 100 ppm.

18 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tuloksissa keskityttiin mustalipeän ominaisuuksista raportoivan blokin, soodakattilamoduulin, sulanliuottajamoduulin, sähkösuodinmoduulin, lentotuhkan puhdistusmoduulin sekä skrubberimoduulin tuloksiin ja niiden tarkasteluun. Ensimmäisen testisimulaation tulokset on esitetty liitteessä 4 ja toisen 5. Toisen simulaation tuloksista on jätetty mustalipeän ominaisuuksista raportoivan blokin tulokset pois, koska ne olivat täsmälleen samat kuin ensimmäisen simulaation tulokset. Taulukossa 7 on esitetty testisimulaatioissa käytetyn mustalipeän alkuainekoostumus ennen sekoitussäiliötä. Alkuainekoostumus on laskettu mustalipeän ominaisuuksista raportoivan blokin tuloksista. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus testisimulaatioissa oli 70,0 % ja lämpötila 100 °C.

Taulukko 7. Mustalipeän alkuainekoostumus ennen sekoitussäiliötä.

Alkuaine	% kuiva-aineesta
C	38,0 %
H	4,5 %
O	34,9 %
Na	17,5 %
K	0,2 %
S	4,5 %
Cl	0,2 %
Mg,Ca,Mn,Fe,Cu	0,3 %

Taulukkoon 8 on laskettu liitteestä 4 löytyvän soodakattilamoduulin tulosten perusteella ensimmäisen testisimulaation materiaalitase sulalle sekä stökiömetrisille palamistuotteille. Lisäksi taulukkoon on poimittu vastaavat arvot viitteen /40/ materiaalitaselaskun tuloksista.

Taulukko 8. Sulan ja stökiömetristen palamistuotteiden materiaalitase.

	Komponentti	kg / 100 kg mustalipeän kuiva-ainetta (testisimulaatio)	kg / 100 kg mustalipeän kuiva-ainetta (viite /40/)
Sula	Na ₂ S	9,16	8,78
	Na ₂ SO ₄	1,85	1,78
	NaCl	0,05	0,99
	Na ₂ CO ₃	25,26	31,25
	K ₂ CO ₃	0,06	2,83
	Inertit	0,28	0,10
	Yhteensä	36,68	47,50
Savukaasu	CO ₂	128,71	114,46
	H ₂ O	42,63	29,70
	Ilmaylimäärä	12,83	13,30
	Yhteensä	582,37	564,01

Verrattaessa tuloksia keskenään havaittiin, että testisimulaation tulokset pitivät melko hyvin paikkansa viitteen /40/ tulosten kanssa. Eroavaisuudet tuloksissa johtuvat mustalipeän alkuainekoostumuksen eroista testisimulaation sekä viitteen /40/ välillä.

Taulukkoon 9 on laskettu liitteen 4 soodakattilamoduulin tuloksista ensimmäisessä testisimulaatiossa muodostuvan sulan koostumus.

Taulukko 9. Sulan koostumus.

Komponentti	Paino-%
Na ₂ CO ₃	68,9
Na ₂ S	25,0
Na ₂ SO ₄	5,0
K ₂ CO ₃	0,2
NaCl	0,2
Inertit	0,7
Yhteensä	100,0

Verrattaessa testisimulaation sulan koostumusta taulukossa 3 esitettyyn tyypillisen sulan koostumukseen havaittiin, että koostumukset ovat melko samanlaiset. PulpSimissa ei Na₂S₂O₃:n määrää sulassa lasketa, vaan sen määrä on sulautettu Na₂SO₄:n yhteyteen. Lisäksi testisimulaation mustalipeässä on melko vähän kaliumia ja kloridia, mikä näkyy sulan koostumuksessa.

Ensimmäisen testisimulaation tuloksia tarkasteltaessa havaittiin, että kaikki uudet blokit ja moduulit toimivat halutulla tavalla sekä niiden antamat tulokset ovat melko lailla oikeita. Toiseen testisimulaatioon tehdyt parametrimuutokset HCl:n ja SO₂:n osalta eivät sanottavasti vaikuttaneet lopputuloksiin. Tämä johtuu siitä, että näiden savukaasukomponenttien määrä on melko pieni eikä näin ollen juurikaan vaikuta materiaalitaseeseen.

Sähkösuotimen, lentotuhkan puhdistusprosessin ja skrubberin tuloksia ei tässä käydä tarkemmin läpi, koska näiden prosessien materiaalitaseen laskenta suoritetaan ainoastaan käyttäjän antamien erotus- ja talteenottoparametrien avulla. Sähkösuodinprosessissa ja lentotuhkan puhdistusprosessissa ei puututa juurikaan energiataseen laskentaan, koska niissä oletetaan lämpötilan säilyvän muuttumattomana. Sulanliuottajaprosessi toteutettiin kokonaan vanhan flashblokin avulla, joten tässä työssä oletettiin, että ko. blokki toimii oikein. Skrubberin saturaatiolämpötila lasketaan viitteen /41, s. 741-743/ esimerkin mukaan ja sen laskennan todettiin toimivan samalla tavalla kuin viitteen esimerkissä.

Uusia blokkeja ja moduuleja sekä laskentaohjelmia testattiin rakennus- ja ohjelmointivaiheessa useilla simulaatiokokeilla. Esimerkiksi viitteen /40/ materiaalitaselaskun mukaisella mustalipeän alkuainekoostumuksella PulpSimin uusi soodakattilamoduuli antoi sulalle ja savukaasulle melko lailla samanlaiset määrät ja koostumukset kuin mitä viitteessä /40/ oli saatu. Eroavaisuudet tuloksissa johtuivat siitä, että PulpSimissa ei materiaali- ja energiataseen laskentaa ole toteutettu aivan samalla tavalla kuin viitteessä /40/.

19 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli toteuttaa PulpSimiin viisi uutta yksikköprosessia: uusi soodakattila, sulanliuottaja, uusi sähkösuodin, lentotuhkan puhdistusprosessi ja savukaasupesuri eli skrubberi. Uusien yksikköprosessien toteutus piti sisällään blokkien ja blokkikuvien teon, moduulien ja moduulikuvien teon uusien blokkien avulla sekä uusien yksikköprosessien ohjelmoinnin Fortranilla PulpSimin laskentaohjelmiin. Uusien prosessien toteutuksen lisäksi käyttäjän määriteltävissä olevien komponenttien määrä nostettiin 32:sta 64:aan. Uusien yksikköprosessien testaus suoritettiin simulaatiomallilla, jossa oli mukana koko selluloosatehdas eli kuitu- ja talteenottolinja. Talteenottolinjalla soodakattila apulaitteineen (soodakattila, sulanliuottaja, sähkösuodin, lentotuhkan puhdistusprosessi ja skrubberi) toteutettiin uusilla moduuleilla.

Kaikki työssä tavoitteena olleet uudet yksikköprosessit saatiin toteutettua PulpSimiin ja niiden toimintaan oltiin tyytyväisiä. Kaikki uudet blokit ja moduulit antoivat simulaatiokokeissa oikeanlaisia tuloksia. Simulaatiokokeiden tulokset sulan ja savukaasun määrän sekä koostumuksen osalta olivat kirjallisuuden tulosten kanssa vertailukelpoisia ja samansuuntaisia. Eroavaisuudet tuloksissa johtuivat simulaatiossa käytetyn mustalipeän alkuainekoostumuksen eroista verrattaessa kirjallisuudessa käytettyyn mustalipeään. Tämän takia materiaalitaseen tuloksissa tuli eroja simulaation ja kirjallisuuden välillä. Lisäksi eroavaisuudet tuloksissa johtuivat siitä, että PulpSimissa ei materiaali- ja energiataseen laskentaa ole toteutettu aivan samalla tavalla kuin mitä kirjallisuudessa on esitetty.

Työn toteutuksen aikana tuli ilmi useita jatkokehitysideoita. Mustalipeän ominaisuuksista raportoivan blokin voisi lisätä suoraan uuden soodakattilamoduulin sisään, jolloin käyttäjän ei tarvitsisi sitä erikseen lisätä blokkina soodakattilan eteen. Soodakattilassa materiaalitaseen laskentaa voisi edelleen parantaa ottamalla mukaan laskentaan useampia

parametreja, kuten esimerkiksi vuotoilman määrän sekä polttoilman kosteuden. Sulanliuottajan laskentaan tulisi toteuttaa höngän epäpuhtauksien laskenta. Tällä hetkellä sulanliuottajan hönkä sisältää vain puhdasta höyryä. Skrubberin saturaatiolämpötilan laskentaa tulisi myös parantaa, koska tässä työssä käytetty malli on vielä melko yksinkertainen.

LÄHDELUETTELO

1. Mimms, A., Kocurek, M.J., Pyatte, J.A. & Wright, E.E., Kraft pulping - a compilation of notes, 2. painos, TAPPI Press, Atlanta 1993, 181 s.
2. Rantanen, A., Soodakattilan liuotinhöngän koostumuksen ja käsittelymenetelmien tutkiminen, Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Energiatekniikan laitos, Lappeenranta 1986, 114 s.
3. Sebbas, E., Ahonen, A. & Haasiosalo, T., Jäteliemen poltto, kemikaalien talteenotto ja keittoliuosten valmistus. Puumassan valmistus, osa 2, 2. painos, Toim. N.-E. Virkola, Julk. SPIY/TTA, Turku 1983, s. 1189-1249.
4. Anon., Selluteollisuus ja ilmansuojelu - selluprosessin päästöt ilmaan, niiden vähentäminen ja tarkkailu. Metsäteollisuus 1992/1993. 47 s.
5. Vakkilainen, E., Chemical recovery. Chemical pulping, Book 6B, Toim. J. Gullichsen & C.-J. Fogelholm, Julk. Fapet Oy, Jyväskylä 2000, s. B7-B34.
6. Laine, J., Soodasulan ominaisuuksien ja sen vaihtoehtoisten jäähdytysmenetelmien tarkastelu, Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Espoo 1995, 95 s.
7. Vakkilainen, E.K., High black liquor dry solids changes operation of recovery boiler. Pap. Puu 76(1994)8, s. 496-502.
8. Hupa, M., Recovery boiler chemistry - the picture becomes sharper. Pap. Puu 75(1993)5, s. 310-319.
9. Gullichsen, J., Heat values of pulping spent liquors. Proceedings of the Symposium on Recovery of Pulping Chemicals. Helsinki, May 13-17, 1968. KCL/EKONO, Helsinki, 1969. s. 211-234.
10. Pejryd, L. & Hupa, M., Bed and furnace gas composition in recovery boilers - advanced equilibrium calculations. Tappi 1984 Pulping Conference. San Francisco, CA, Nov 12-14, 1984. TAPPI Press, Atlanta, 1984. s. 579-590.
11. Jaakkola, A., Soodakattilan palamisprosessit ja emissiot, XI. Helsinki 1973. Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, Julkaisu 8-73, Ilmansuojelutekniikka puunjalostustaloudessa. 9 s.
12. Blackwell, B. & King, T., Chemical reactions in kraft recovery boilers, Sandwell, Vancouver 1985, 206 s.
13. Puusta paperiin M-412, Opetusmoniste voimalaitoskäyttäjille, Moniste 12, Ammattikasvatushallitus 1979. 113 s.
14. Pikka, O., Sulfaattiselutehtaan rikki- ja natriumtase, Lisensiaattityö. Teknillinen korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, Espoo 1979, 162 s.
15. Grace, T.M., Chemical recovery from concentrated liquor. Chemical recovery in the alkaline pulping processes, Toim. G. Hough, Julk. TAPPI Press, Atlanta, GA 1985, s. 87-190.
16. Hupa, M., Recovery boiler chemistry. Kraft recovery boilers, Toim. T.N. Adams, Julk. TAPPI Press, Atlanta, GA 1997, s. 39-57.
17. Hupa, M., Recovery boiler chemical principles. 1992 Kraft Recovery Operations Short Course. Orlando, FL, Jan 5-10, 1992. TAPPI Press, Atlanta, 1992. s. 169-180.
18. Grace, T.M., Chemical recovery process chemistry. Chemical recovery in the alkaline pulping processes, 3. painos, Toim. R.P. Green & G. Hough, Julk. TAPPI Press, Atlanta, GA 1992, s. 57-78.

19. Skrifvars, B.-J., Hupa, M. & Hyöty, P., Lentotuhkan tarttuvuusominaisuudet. *Pap. Puu* 73(1991)3, s. 233-236.
20. Backman, R., Skrifvars, B.-J., Hupa, M., Siiskonen, P. & Mäntyniemi, J., Flue gas chemistry in recovery boilers with high levels of chlorine and potassium. 1995 International Chemical Recovery Conference. Toronto, Ont., Apr 24-27, 1995. CPPA, Montreal, 1995. s. A95-A103.
21. Cameron, J.H., Vaporization from alkali carbonate melts with reference to the kraft recovery furnace. *J. Pulp Pap. Sci.* 14(1988)4, s. J76-J81.
22. Hansson, B. & Lundborg, S., Predicting the SO₂-emission from recovery boilers. *Svensk Papperstidn.* 88(1985)11, s. 31-32.
23. Nihti, M., Selluteollisuuden savukaasujen puhdistusmenetelmät. *Puhallin* 1973:1, s. 11-16.
24. Virtanen, E.A.O., Katsaus kiinteiden ja kaasumaisten epäpuhtauksien teknisiin torjuntamenetelmiin. *Puhallin* 1973:1, s. 4-10.
25. Anon., Other ERCO™ Pulp & Paper Technologies, <URL:http://www.clo2.com/about/crp_web.html> [Viitattu 4.10.1999].
26. Jemaa, N., Thompson, R., Paleologou, M. & Berry, R.M., Inorganic non-process elements in the kraft recovery cycle: sources, levels, process effects, and options for removal. 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry. Montreal, Que., Jun 9-12, 1997. CPPA, Montreal, 1997. s. P3-1-P3-6.
27. Minday, A.M., Burke, M.A., Reid, D.W. & Brown, C.J., An overview of various strategies for balancing salt cake, chloride and potassium levels in an ECF kraft mill. Tappi 1997 Minimum Effluent Mills Symposium. San Francisco, CA, Oct 23-24, 1997. TAPPI Press, Atlanta, 1997. s. 115-130.
28. Joronen, R., Löppönen, R., Pikka, O. & Vilpponen, A., Fractional washing in TCF and ECF bleaching - mill experiences. 1998 International Pulp Bleaching Conference. Helsinki, Jun 1-5, 1998. KCL, Jyväskylä, 1998. s. 219-225.
29. Ulmgren, P., Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure - state of art. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 12(1997)1, s. 32-41.
30. Saunamäki, R., Kohti suljettuja vesikiertoja metsäteollisuudessa. *Kem. Kemi* 24(1997)4, s. 271-276.
31. Välttilä, O., Sellutehtaan vesikiertojen sulkeminen. *Pap. Puu* 79(1997)2, s. 102-104.
32. Backman, R., Hupa, M. & Skrifvars, B.-J., Predicting the behavior of chlorine and potassium in black liquor recovery boilers. Johan Gullichsen Colloquium. Espoo, Sep 4-5, 1997. Åbo Akademi University, Turku, 1997. s. 129-147.
33. Someshwar, A.V. & Jain, A.K., Hydrochloric acid emissions from kraft recovery furnaces. *Tappi J.* 78(1995)12, s. 77-83.
34. Ryham, R. & Lindberd, H., Chemical recovery technology for future fiber production. 80th Annual Meeting Technical Section. Montreal, Que., Feb 3-4, 1994. CPPA, Montreal, 1994. s. B179-B190.
35. Anon., PulpSim article, <URL:<http://www.agco.fi/article.htm>> [Viitattu 4.10.1999].
36. McCubbin, N., New process simulation software. *Pulp Pap. Can.* 98(1997)5, s. 63.
37. McCubbin, N., Update on process engineering software. *Pulp Pap. Can.* 97(1996)11, s. 63.
38. Anon., Software tools for process integration, <URL:<http://www.interduct.tudelft.nl/PItools/tools.html>> [Viitattu 3.5.2000].
39. Anon., Åbo Black-Liquor Recovery Boiler Advisor, <URL:<http://gttserv.lth.rwth-aachen.de/~sp/tt/contrib/abo/aboadv.htm>> [Viitattu 4.10.1999].

40. Adams, T.N., General characteristics of kraft black liquor recovery boilers. Kraft recovery boilers, Toim. T.N. Adams, Julk. TAPPI Press, Atlanta, GA 1997, s. 1-38.
41. McCabe, W.L., Smith, J.C. & Harriot, P., Unit operations of chemical engineering, 5. painos, McGraw-Hill, Singapore 1993, 1130 s.

LIITTEET

- Liite 1. PulpSimiin lisätyt ja muutetut tiedostot
- Liite 2. AutoCAD-kuva testauksessa käytetystä simulaatiosta - koko simulaatio
- Liite 3. AutoCAD-kuva testauksessa käytetystä simulaatiosta - soodakattila ja apulaitteet
- Liite 4. 1. testisimuloinnin tulokset soodakattilan ja apulaitteiden osalta
- Liite 5. 2. testisimuloinnin tulokset soodakattilan ja apulaitteiden osalta

PULPSIMIIN LISÄTYT JA MUUTETUT TIEDOSTOT

\PSIM\PULPSIM

block.hlp
ddwrtl.dcl
usernote.dcl

\PSIM\PULPSIM\BIN

pulpsim.exe
result.exe

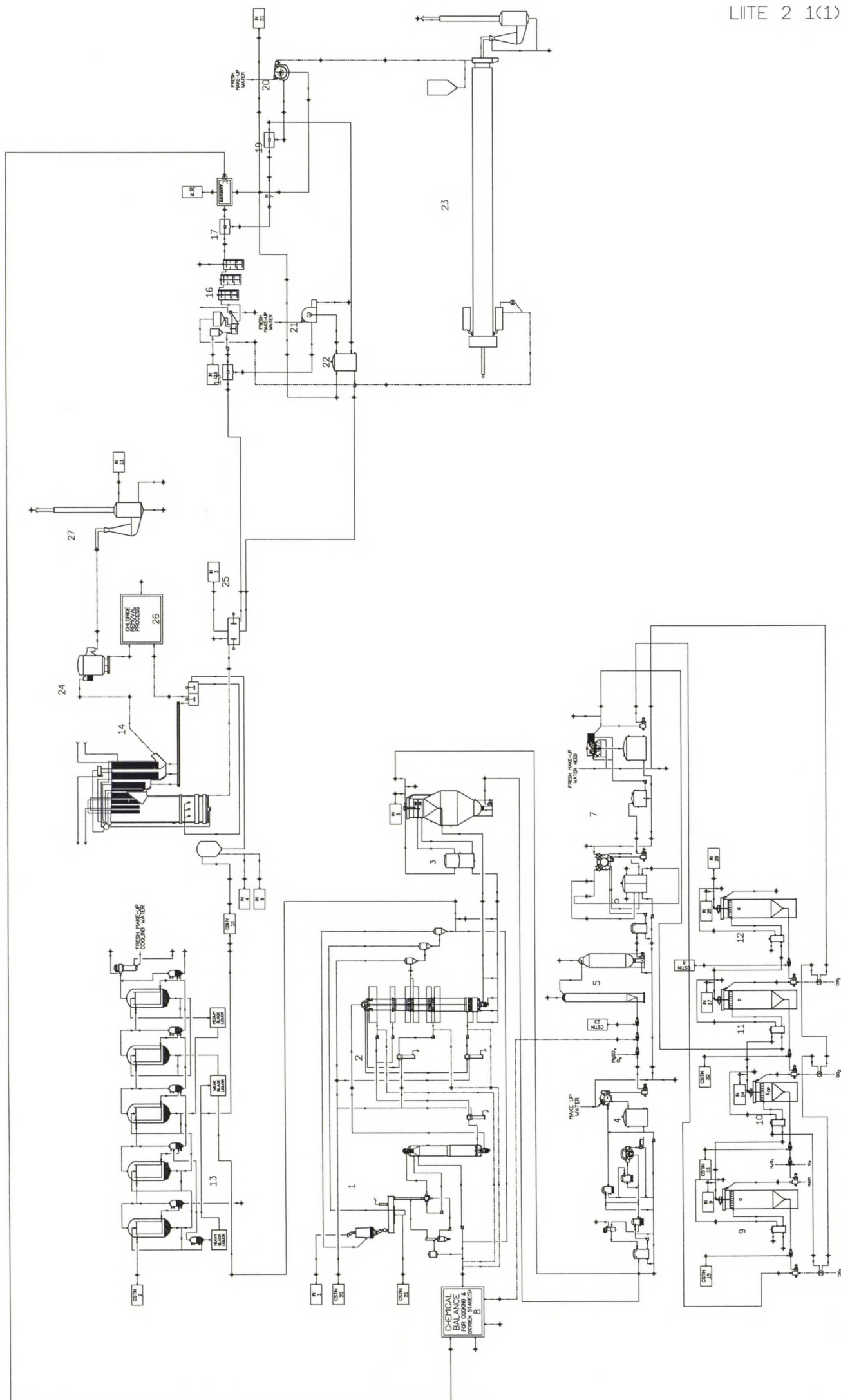
\PSIM\PULPSIM\BLOCKLIB

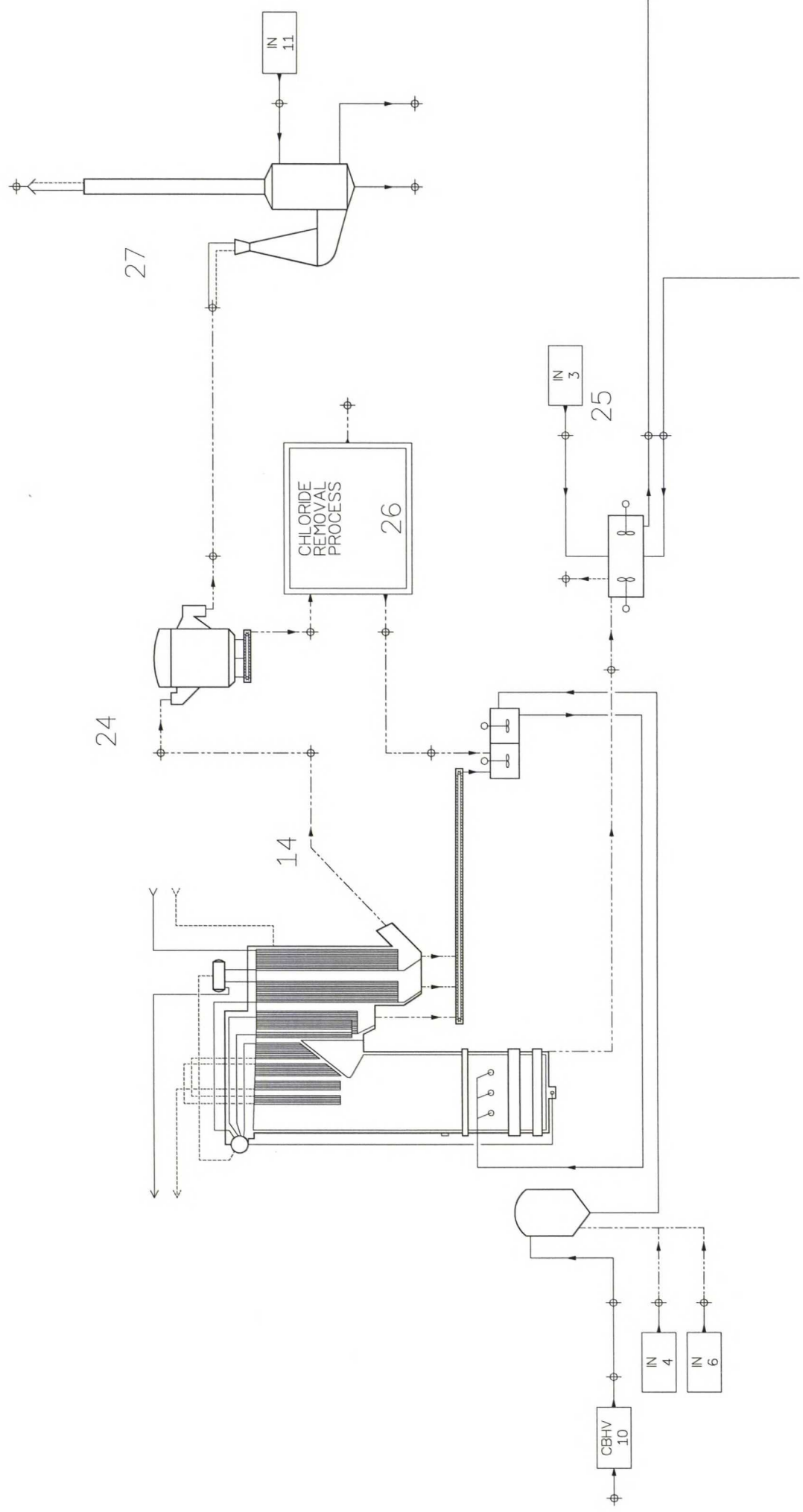
bl101.dwg
bl101.xdt
bl101r.dwg
bl101r.xdt
bl702.dwg
bl702.sld
bl702.xdt
bl703.dwg
bl703.sld
bl703.xdt
bl706.dwg
bl706.sld
bl706.xdt
bl707.dwg
bl707.sld
bl707.xdt
bl708.dwg
bl708.sld
bl708.xdt
bl709.dwg
bl709.sld
bl709.xdt
bl710.dwg
bl710.sld
bl710.xdt
bl1809.dwg

\PSIM\PULPSIM\DAT

mod21.dat
mod110.dat
mod111.dat
mod112.dat
mod113.dat
mod114.dat
modflow.dat
modtex.dat
module.dat
modules.def

unitoper.dat
\\PSIM\\PULPSIM\\EQP
mod21.dwg
mod21.xdt
mod110.dwg
mod110.sld
mod110.xdt
modul110.sld
mod111.dwg
mod111.sld
mod111.xdt
modul111.sld
mod112.dwg
mod112.sld
mod112.xdt
modul112.sld
mod113.dwg
mod113.sld
mod113.xdt
modul113.sld
mod114.dwg
mod114.sld
mod114.xdt
modul114.sld
\\PSIM\\PULPSIM\\LSP
ddshmdt.lsp
readl.lsp
usercomp.lsp
wrtdat.lsp
\\PSIM\\PULPSIM\\MATRIX
matri110.dwg
matri110.sld
matri111.dwg
matri111.sld
matri112.dwg
matri112.sld
matri113.dwg
matri113.sld
matri114.dwg
matri114.sld
\\PSIM\\PULPSIM\\USRDAT
chemical.usc
default.usc





BLACK LIQUOR INFORMATION (BLOCK 1809)

WEIGHT FRACTION OF LIGNIN IN ORGANIC DRY SOLIDS 0.50
WEIGHT FRACTION OF CARBOHYDRATES IN ORGANIC DRY SOLIDS 0.48
WEIGHT FRACTION OF EXTRACTIVES IN ORGANIC DRY SOLIDS 0.02

DRY SOLIDS = 70.00 %

LIQUOR t/h	PULP bdt/h	DRY SOL. kg/h	Na2 kg/h	S kg/h	Cl kg/h	HEAT FLOW GJ/h	TEMP. øC
2.3710	.0000	1659.7278	289.8520	75.1570	2.7691	.6800	100.0000
T.ORG.DS kg/h	OX.DS kg/h	OX.ORG.DS kg/h	C kg/h	Ca kg/h	Mg kg/h	O kg/h	H kg/h
1133.5431	101.3717	48.5625	630.8520	.0673	.6146	579.0433	74.8284
Al kg/h	Si kg/h	P kg/h	K kg/h	Cr kg/h	Mn kg/h	Fe kg/h	Cu kg/h
.0000	.0000	.0000	2.5338	.0000	2.0051	1.0026	1.0026
Zn kg/h	CaO kg/h	CaCO3 kg/h	NaOH kg/h	NaCl kg/h	Na2S kg/h	Na2CO3 kg/h	Na2SO4 kg/h
.0000	.0160	.1395	161.7001	.9578	161.9836	74.4578	26.3515
KCl kg/h	K2CO3 kg/h	K2SO4 kg/h	H2O kg/h	N2 kg/h	O2 kg/h	HCl kg/h	CO2 kg/h
.0000	.9488	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
SO2 kg/h	Inerts kg/h						
.0000	.0000						

NEW RECOVERY BOILER (MODULE 110)

REDUCTION IN THE BOILER

SMELT TEMPERATURE

FLUE GAS TEMPERATURE AFTER ECONOMIZER

MAX FRAC. OF INCOMING CL TO FLY ASH

MAX FRAC. OF INCOMING K TO FLY ASH

NA2SO4 CONTENT IN FLY ASH

NA2CO3 CONTENT IN FLY ASH

K2SO4 CONTENT IN FLY ASH

K2CO3 CONTENT IN FLY ASH

NACL CONTENT IN FLY ASH

KCL CONTENT IN FLY ASH

HCL CONTENT IN DRY FLUE GAS

SO2 CONTENT IN DRY FLUE GAS

O2 CONTENT IN WET FLUE GAS

SMELT FROM BOILER

FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

SMELT FROM BOILER

FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

SMELT FROM BOILER

FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

SMELT FROM BOILER

FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

SMELT FROM BOILER

FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

SMELT FROM BOILER

FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

GIVEN VALUES	CALCULATED VALUES			
	(90.00 %)	(850.00 °C)	(210.00 °C)	(80.00 %)
90.00 %				
850.00 °C				
210.00 °C				
80.00 %				
80.00 %				
80.00 %				
80.00 %				
8.00 %				
7.30 %				
.70 %				
4.00 %				
.00 %				
-1.00 ppm				
75.00 ppm				
2.00 %				

LIQUOR	PULP	DRY SOL.	Na2	S	Cl	HEAT FLOW	TEMP.
t/h	bdt/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	GJ/h	°C
.61	.00	608.80	281.84	69.42	.60	.84	850.00
9.86	.00	194.29	63.40	39.90	2.39	1.96	210.00
T.ORG.DS							
OX.DS	OX.ORG.DS	C	Ca	Mg	O		H
kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h		kg/h
.00	.00	47.60	.07	.61	204.10		.00
.00	.00	584.92	.00	.00	2481.05		79.19
Al							
kg/h	Si	P	K	Cr	Mn	Fe	Cu
.00	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
.00	.00	.00	.55	.00	2.01	1.00	1.00
.00	.00	.00	2.20	.00	.00	.00	.00
Zn							
kg/h	CaO	CaCO3	NaOH	NaCl	Na2S	Na2CO3	Na2SO4
.00	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
.00	.09	.00	.00	.98	152.07	419.30	30.75
.00	.00	.00	.00	3.54	.00	16.48	169.48
KCl							
kg/h	K2CO3	K2SO4	H2O	N2	O2	HCl	CO2
.00	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
.00	.97	.00	.00	.00	.00	.00	.00
.00	.42	4.38	707.61	6609.61	212.97	.25	2136.24
SO2							
kg/h	Inerts						
.00	kg/h						
.00	.00						
1.69	.00						

SMELT DISSOLVING TANK (MODULE 111)

GREEN LIQUOR TEMP AFTER DISS. TANK

80.00 °C

	LIQUOR t/h	PULP bdt/h	DRY SOL. kg/h	Na2 kg/h	S kg/h	Cl kg/h	HEAT FLOW GJ/h	TEMP. °C
GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK	4.43	.00	717.26	340.69	83.91	.72	1.38	80.00
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK	.13	.00	.00	.00	.00	.00	.35	2644.11
T.ORG.DS								
	kg/h	OX.DS	OX.ORG.DS	C	Ca	Mg	O	H
GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK	.00	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK	.00	.00	.00	49.23	.22	.62	235.76	1.40
				.00	.00	.00	.00	.00
Al								
	kg/h	Si	P	K	Cr	Mn	Fe	Cu
GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK	.00	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK	.00	.00	.00	.67	.00	2.02	1.01	1.01
				.00	.00	.00	.00	.00
Zn								
	kg/h	CaO	CaCO3	NaOH	NaCl	Na2S	Na2CO3	Na2SO4
GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK	.00	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK	.00	.13	.31	55.59	1.19	183.83	433.19	37.18
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
KCl								
	kg/h	K2CO3	K2SO4	H2O	N2	O2	HCl	CO2
GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK	.00	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK	.00	1.18	.00	.00	.00	.00	.00	.00
		.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
SO2								
	kg/h	Inerts						
GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK	.00	kg/h						
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK	.00	.00						
		.00						

NEW ELECTROSTATIC PRECIPITATOR (MODULE 112)

NA2SO4 RECOVERED 99.00 %
NA2CO3 RECOVERED 99.00 %
K2SO4 RECOVERED 99.00 %
K2CO3 RECOVERED 99.00 %
NaCl RECOVERED 99.00 %
KCl RECOVERED 99.00 %

LIQUOR t/h 9.67
FLY ASH RECOVERED .19
FLY ASH AND FLUE GAS OUT 210.00

CL HEAT FLOW GJ/h .05
TEMP. °C 210.00
S kg/h 38.67
Na2 kg/h 62.77
NaCl kg/h 1.24

CL HEAT FLOW GJ/h .05
TEMP. °C 210.00
S kg/h 38.67
Na2 kg/h 62.77
NaCl kg/h 1.24

CL HEAT FLOW GJ/h .05
TEMP. °C 210.00
S kg/h 38.67
Na2 kg/h 62.77
NaCl kg/h 1.24

CL HEAT FLOW GJ/h .05
TEMP. °C 210.00
S kg/h 38.67
Na2 kg/h 62.77
NaCl kg/h 1.24

CL HEAT FLOW GJ/h .05
TEMP. °C 210.00
S kg/h 38.67
Na2 kg/h 62.77
NaCl kg/h 1.24

CL HEAT FLOW GJ/h .05
TEMP. °C 210.00
S kg/h 38.67
Na2 kg/h 62.77
NaCl kg/h 1.24

CL HEAT FLOW GJ/h .05
TEMP. °C 210.00
S kg/h 38.67
Na2 kg/h 62.77
NaCl kg/h 1.24

CHLORIDE REMOVAL PROCESS (MODULE 113)

90.00 %
90.00 %
90.00 %
90.00 %

NA2SO4 RECOVERED
NA2CO3 RECOVERED
CL REMOVED
K REMOVED

PURIFIED FLY ASH PURGED FLY ASH	LIQUOR t/h .17 .03	PULP bdt/h .00 .00	DRY SOL. kg/h 166.52 25.83	Na2 kg/h 55.39 7.38	S kg/h 34.16 4.50	CL kg/h .21 1.91	HEAT FLOW GJ/h .05 .01	TEMP. øC 210.00 210.00
PURIFIED FLY ASH PURGED FLY ASH	T.ORG.DS kg/h .00 .00	OX.DS kg/h .00 .00	OX.ORG.DS kg/h .00 .00	C kg/h 1.67 .22	Ca kg/h .00 .00	Mg kg/h .00 .00	O kg/h 74.86 9.86	H kg/h .00 .00
PURIFIED FLY ASH PURGED FLY ASH	Al kg/h .00 .00	Si kg/h .00 .00	P kg/h .00 .00	K kg/h .22 1.96	Cr kg/h .00 .00	Mn kg/h .00 .00	Fe kg/h .00 .00	Cu kg/h .00 .00
PURIFIED FLY ASH PURGED FLY ASH	Zn kg/h .00 .00	CaO kg/h .00 .00	CaCO3 kg/h .00 .00	NaOH kg/h .00 .00	NaCl kg/h .35 3.15	Na2S kg/h .00 .00	Na2CO3 kg/h 14.69 1.63	Na2SO4 kg/h 151.00 16.78
PURIFIED FLY ASH PURGED FLY ASH	KCl kg/h .00 .00	K2CO3 kg/h .04 .37	K2SO4 kg/h .43 3.90	H2O kg/h .00 .00	N2 kg/h .00 .00	O2 kg/h .00 .00	HCl kg/h .00 .00	CO2 kg/h .00 .00
PURIFIED FLY ASH PURGED FLY ASH	SO2 kg/h .00 .00	Inerts kg/h .00 .00						

NEW RECOVERY BOILER (MODULE 110)

REDUCTION IN THE BOILER

SMELT TEMPERATURE

FLUE GAS TEMPERATURE AFTER ECONOMIZER

MAX FRAC. OF INCOMING CL TO FLY ASH

MAX FRAC. OF INCOMING K TO FLY ASH

NA2SO4 CONTENT IN FLY ASH

NA2CO3 CONTENT IN FLY ASH

K2SO4 CONTENT IN FLY ASH

K2CO3 CONTENT IN FLY ASH

NACL CONTENT IN FLY ASH

KCL CONTENT IN FLY ASH

HCL CONTENT IN DRY FLUE GAS

SO2 CONTENT IN DRY FLUE GAS

O2 CONTENT IN WET FLUE GAS

GIVEN VALUES	CALCULATED VALUES
90.00 %	(90.00 %)
850.00 °C	(850.00 °C)
210.00 °C	(210.00 °C)
80.00 %	(80.00 %)
80.00 %	(80.00 %)
80.00 %	(87.26 %)
8.00 %	(8.48 %)
7.30 %	(2.25 %)
.70 %	(.22 %)
4.00 %	(1.78 %)
.00 %	(.00 %)
50.00 ppm	(15.97 ppm)
100.00 ppm	(71.63 ppm)
2.00 %	(2.00 %)

LIQUOR	PULP	DRY SOL.	Na2	S	CL HEAT FLOW	TEMP.
t/h	bdt/h	kg/h	kg/h	kg/h	GJ/h	°C
.61	.00	609.04	281.86	69.13	.60	850.00
9.86	.00	194.30	63.40	40.20	2.38	210.00

SMELT FROM BOILER
FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

T.ORG.DS	OX.DS	OX.ORG.DS	C	Ca	Mg	O	H
kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
.00	.00	.00	47.71	.07	.61	204.50	.00
.00	.00	.00	584.81	.00	.00	2481.10	79.19

SMELT FROM BOILER
FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

Al	Si	P	K	Cr	Mn	Fe	Cu
kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
.00	.00	.00	.55	.00	2.01	1.00	1.00
.00	.00	.00	2.20	.00	.00	.00	.00

SMELT FROM BOILER
FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

Zn	CaO	CaCO3	NaOH	NaCl	Na2S	Na2CO3	Na2SO4
kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
.00	.09	.00	.00	.98	151.45	420.29	30.63
.00	.00	.00	.00	3.47	.00	16.48	169.56

SMELT FROM BOILER
FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

KCl	K2CO3	K2SO4	H2O	N2	O2	HCl	CO2
kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
.00	.97	.00	.00	.00	.00	.00	.00
.00	.42	4.38	707.60	6610.98	213.02	.29	2135.83

SMELT FROM BOILER
FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

SO2	Inerts
kg/h	kg/h
.00	.00
2.25	.00

SMELT FROM BOILER
FLY ASH AND FLUE GAS FROM BOILER

SMELT DISSOLVING TANK (MODULE 111)

GREEN LIQUOR TEMP AFTER DISS. TANK

GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK

GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK

GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK

GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK

GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK

GREEN LIQUOR FROM DISSOLVING TANK
FLASH STEAM FROM DISSOLVING TANK

80.00 °C

LIQUOR	t/h	PULP	DRY SOL.	Na2	S	Cl	HEAT FLOW	TEMP.
	kg/h	bdt/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	GJ/h	°C
	4.43	.00	717.73	340.84	83.60	.72	1.38	80.00
	.13	.00	.00	.00	.00	.00	.36	2644.11
T.ORG.DS	OX.DS	OX.ORG.DS						
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
	.00	.00	.00	49.35	.22	.62	236.27	1.41
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
Al	Si	P						
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
	.00	.00	.00	.67	.00	2.02	1.01	1.01
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
Zn	CaO	CaCO3	NaOH	NaCl	Na2S	Na2CO3	Na2SO4	
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
	.00	.13	.31	1.19	183.14	434.24	37.04	
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
KCl	K2CO3	K2SO4	H2O	N2	O2	HCl	CO2	
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
	.00	1.18	.00	.00	.00	.00	.00	.00
	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
SO2	Inerts							
	kg/h	kg/h						
	.00	.00						
	.00	.00						

NEW ELECTROSTATIC PRECIPITATOR (MODULE 112)

NA2SO4 RECOVERED 99.00 %
NA2CO3 RECOVERED 99.00 %
K2SO4 RECOVERED 99.00 %
K2CO3 RECOVERED 99.00 %
NACL RECOVERED 99.00 %
KCL RECOVERED 99.00 %

FLY ASH RECOVERED	LIQUOR	t/h										
		.19										
FLY ASH AND FLUE GAS OUT		9.67										
FLY ASH RECOVERED	T.ORG.DS	kg/h										
		.00										
FLY ASH AND FLUE GAS OUT		.00										
FLY ASH RECOVERED	Al	kg/h										
		.00										
FLY ASH AND FLUE GAS OUT		.00										
FLY ASH RECOVERED	Zn	kg/h										
		.00										
FLY ASH AND FLUE GAS OUT		.00										
FLY ASH RECOVERED	KCl	kg/h										
		.00										
FLY ASH AND FLUE GAS OUT		.00										
FLY ASH RECOVERED	SO2	kg/h										
		.00										
FLY ASH AND FLUE GAS OUT		2.25										

Na2	kg/h										
	62.77										
S	kg/h										
	38.69										
Cl	kg/h										
	2.08										
HEAT	GJ/h										
	.05										
TEMP.	°C										
	210.00										
Ca	kg/h										
	.00										
Mg	kg/h										
	.00										
O	kg/h										
	84.76										
H	kg/h										
	.00										
Cr	kg/h										
	.00										
Fe	kg/h										
	.00										
Cu	kg/h										
	.00										
Na2S	kg/h										
	.00										
Na2CO3	kg/h										
	16.32										
Na2SO4	kg/h										
	167.86										
H2O	kg/h										
	.00										
N2	kg/h										
	.00										
O2	kg/h										
	.00										
HCl	kg/h										
	.00										
CO2	kg/h										
	.00										
Inerts	kg/h										
	.00										
SO2	kg/h										
	.00										
K2SO4	kg/h										
	4.33										
K2CO3	kg/h										
	.42										
CaO	kg/h										
	.00										
CaCO3	kg/h										
	.00										
NaOH	kg/h										
	.00										
K	kg/h										
	.02										
P	kg/h										
	.00										
Si	kg/h										
	.00										
OX.DS	kg/h										
	.00										
OX.ORG.DS	kg/h										
	.00										
Na2	kg/h										
	62.77										
S	kg/h										
	38.69										
Cl	kg/h										
	2.08										
HEAT	GJ/h										
	.05										
TEMP.	°C										
	210.00										

CHLORIDE REMOVAL PROCESS (MODULE 113)

NA2SO4 RECOVERED 90.00 %
NA2CO3 RECOVERED 90.00 %
CL REMOVED 90.00 %
K REMOVED 90.00 %

PURIFIED FLY ASH	LIQUOR	PULP	DRY SOL.	Na2	S	CL HEAT FLOW	TEMP.
PURGED FLY ASH	t/h	bdt/h	kg/h	kg/h	kg/h	GJ/h	°C
	.17	.00	166.58	55.41	34.18	.05	210.00
	.03	.00	25.78	7.36	4.51	.01	210.00
PURIFIED FLY ASH	T.ORG.DS	OX.DS	OX.ORG.DS	C	Ca	Mg	H
PURGED FLY ASH	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
	.00	.00	.00	1.67	.00	.00	.00
	.00	.00	.00	.22	.00	.00	.00
PURIFIED FLY ASH	Al	Si	P	K	Cr	Mn	Cu
PURGED FLY ASH	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
	.00	.00	.00	.22	.00	.00	.00
	.00	.00	.00	1.96	.00	.00	.00
PURIFIED FLY ASH	Zn	CaO	CaCO3	NaOH	NaCl	Na2S	Na2SO4
PURGED FLY ASH	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
	.00	.00	.00	.00	.34	.00	151.07
	.00	.00	.00	.00	3.09	.00	16.79
PURIFIED FLY ASH	KCl	K2CO3	K2SO4	H2O	N2	O2	CO2
PURGED FLY ASH	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
	.00	.04	.43	.00	.00	.00	.00
	.00	.37	3.90	.00	.00	.00	.00
PURIFIED FLY ASH	SO2	Inerts					
PURGED FLY ASH	kg/h	kg/h					
	.00	.00					
	.00	.00					

FLUE GAS SCRUBBER (MODULE 114)

NA2SO4 REMOVAL EFFICIENCY	98.00 %	HCL REMOVAL EFFICIENCY										98.00 %
NA2CO3 REMOVAL EFFICIENCY	98.00 %	COOLED SCRUBBER LIQUID TEMPERATURE										45.00 °C
K2SO4 REMOVAL EFFICIENCY	98.00 %	TEMPERATURE OF COOLING WATER IN										20.00 °C
K2CO3 REMOVAL EFFICIENCY	98.00 %	TEMPERATURE OF COOLING WATER OUT										50.00 °C
NaNaCl REMOVAL EFFICIENCY	98.00 %	MINIMUM TERMINAL TEMP DIFFERENCE										.00 °C
KCl REMOVAL EFFICIENCY	98.00 %	FRACTION OF SCRUBBER LIQUID CIRCULATED										.90
SO2 REMOVAL EFFICIENCY	98.00 %											

10005821KPL

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Puunjalostustekniikan osasto
Kirjasto